АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

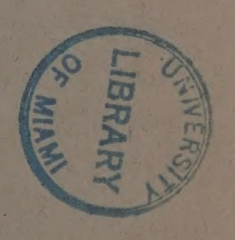
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ТОМ
XXX

1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1956



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXX, 1956 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

В 1956 г. Редакция журнала физической химии предполагает опубликовать ряд обзорных статей, посвященных изложению отдельных крупных проблем физической химии.

Поручая составление этих статей представителям различных научных направлений, Редакция имеет в виду не монографические обзоры информационного характера, а изложение материала под углом зрения определенных концепций, типичных для данной школы, а также творческую интерпретацию экспериментальных результатов и теоретических достижений ученых других направлений, работающих в данной области.

Первая статья из этой серии публикуется в данном номере.

Статьи указанного характера, присылаемые научными работниками (по предварительно согласованным темам), будут рассматриваться Редколлегией и в случае положительной оценки—будут публиковаться в Журнале.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ОКИСЛОВ

(Обзор)

О. А. Есин

Основы экспериментальной электрохимии расплавленных металлургических шлаков (силикаты, алюмосиликаты, ферриты, титанаты и др.) были заложены сравнительно давно, но получили широкое развитие лишь в последнее десятилетие.

В настоящем сообщении обсуждаются главным образом те экспериментальные данные по электрохимии расплавленных шлаков, которые не вошли в ранее опубликованные статьи (см., например, [1—6]). При этом делается попытка не только систематизировать накопленный материал, но и наметить вопросы, требующие изучения.

О ПРИРОДЕ ПРОВОДИМОСТИ

В теории взаимодействия жидкого металла со шлаком существенное значение имеет вопрос о природе проводимости расплавленных окислов. Всегда ли это будет ионная проводимость, или же иногда можно говорить о смешанной и даже чисто электронной проводимости?

Как известно [4], величина удельной электропроводности жидких шлаков близка к таковой для типичных расплавленных электролитов, а температурный коэффициент ее положителен*. Однако эти данные не позволяют однозначно решить, представляют ли собой жидкие шлаки электролиты или полупроводники, так как последние могут обладать аналогичными свойствами.

Бокрис, Игнатович, Китченер и Томлинсон [10], а также Н. В. Заимских [9] обратили внимание на то, что у шлаков, богатых FeO или MnO, как и у металлов, скачок электропроводности при температуре плавления мал. Эту особенность они объясняют электронной** проводимостью FeO и MnO.

Однако плавное, а не скачкообразное изменение электропроводности может быть обусловлено и другими причинами, например наличием в двухкомпонентных системах $FeO—SiO_2$, $FeO—Fe_2O_3$ интервала (а не точки) плавления, наряду с малой вязкостью шлаков, богатых FeO. Более того, опыты по окислению металлического железа говорят о значительной подвижности ионов Fe^{2+} внутри твердой окалины [11] и позволяют предполагать у последней ионную составляющую проводимости. Поэтому не исключена возможность, что малый скачок электропроводности обусловлен этими причинами, а не полупроводниковым характером расплава.

Были сделаны попытки выяснить природу проводимости жидких шлаков путем изучения применимости к ним закона Фарадея. Так, Бокрис, Китченер и Дэвис [12] измеряли количество кислорода, выделяющегося

* Температурный коэффициент проводимости для расплава $FeO — Fe_2O_3$, согласно Фишеру и фом-Энде [7,8],— отрицатилен, а по исследованиям Н. В. Заимских [9] — положителен. Этот вопрос требует дополнительного экспериментального изучения.

** Напротив, Кацуми Мори и Юкио Матзушита [13] полагают, что в системе $FeO — SiO_2$ электронная проводимость возможна только в твердом состоянии; в расплавах же она — ионная.

на угольном аноде в форме CO и CO_2 при прохождении постоянного тока через расплавы $MeO—SiO_2$. Для $Li_2O—SiO_2$, $PbO—SiO_2$ и $CaO—SiO_2$ выход по току кислорода был близок к 100%. Повышение выхода сверх этого значения с ростом % SiO_2 в системе $CaO—SiO_2$ вызывалось вторичной химической реакцией углерода анода с кремнеземом. Снижение выхода по току у расплавов $MnO—SiO_2$ до 72—82% и у $FeO—SiO_2$ до 15—80% обусловлено, по мнению авторов, окислением двухвалентных ионов железа и марганца до трехвалентных.

Применение угольных анодов в системах $FeO—SiO_2$ и $MnO—SiO_2$ нельзя признать удачным, так как CO может выделяться на них в результате побочных процессов восстановления. Однако именно в этих системах чаще всего допускается смешанная проводимость. Так, Фишер и фом-Энде [7], подвергая электролизу расплав $FeO—Fe_2O_3$ между железными электродами, не обнаружили ни растворения, ни осаждения металла и пришли к выводу, что подобный жидкий шлак является полупроводником.

Симнад и Дерлж [14] определяли выходы по току при анодном растворении железа в расплавах $FeO—SiO_2$ при 1400°C. В противоположность Фишеру и фом-Энде, они нашли, что для шлака $FeO—Fe_2O_3$ степень использования тока составляет 10% и остается такой до 10% SiO_2. Затем она возрастает и при 34% SiO_2 достигает 80—90%. Авторы полагают, что доля ионной проводимости меняется параллельно с величиной выхода по току. Поэтому расплав $FeO—Fe_2O_3$ представляет, по их мнению, смешанный проводник с преобладающей электронной проводимостью, а Fe_2SiO_4 — электролит.

Однако подобные заключения недостаточно обоснованы, так как малые выходы по току в расплавах $FeO—Fe_2O_3—SiO_2$ могут быть отнесены за счет перезарядки ионов железа. Действительно, как показал П. М. Шурыгин [15], выход по току при осаждении железа на золотом катоде из шлака $FeO—Fe_2O_3$ может быть повышен до 30% при снижении концентрации Fe_2O_3 до 6%. Использование тока возрастает до 80%, если ограничить не только содержание ионов Fe^{3+} у катода, но и их конвективную диффузию к нему от поверхности раздела шлак—газ. Последнее достигалось увеличением вязкости расплава от введения в него SiO_2, CaO и Al_2O_3.

Существенная роль процессов перезарядки подтверждается также весьма любопытным явлением, обнаруженным П. М. Шурыгиным [16]. Если на дне железного тигля, наполненного расплавом $FeO—Fe_2O_3$ или $FeO—SiO_2$, поместить на магнезитовой подкладке каплю золота, то она сравнительно быстро превращается в сплав, богатый Fe. Этот эффект обусловлен, очевидно, течением реакции:

$$Fe_{(мет)} + Fe^{3+}_{(шл)} \rightleftarrows 2\,Fe^{2+}_{(шл)}$$

справа налево у золота (осаждение Fe) и в обратном направлении у стенок железного тигля (растворение Fe).

Опыты, проведенные нами совместно с Г. А. Топорищевым, показывают большое значение процессов перезарядки и при электролизе марганцовистых шлаков. Даже в слабо окислительной атмосфере не удается получить металлический марганец на катоде из Mn, так как скорость его электрохимического осаждения оказывается меньше скорости растворения по реакции

$$Mn_{(мет)} + Mn^{3+}_{(шл)} \rightleftarrows 2\,Mn^{2+}_{(шл)}.$$

Напротив, применяя серебряный катод, т. е. снижая концентрацию марганца в металле и замедляя его растворение, можно довести степень использования тока до 70—90% для шлаков с малым содержанием Mn^{3+}.

Таким образом, имеющиеся данные по электролизу жидких шлаков указывают скорее на выполнение закона Фарадея, чем на непосредственный переход электронов с металла в расплав, без разряда ионов.

Однако, как подчеркивают М. С. Косман и Н. Н. Созина [17], справедливость закона Фарадея не может служить однозначным показателем природы проводимости. Так, например, в твердом α-Ag_2S, обладающем электронной проводимостью, можно провести катодное осаждение и анодное растворение серебра со 100% выходами по току. Поэтому более достоверные данные о характере проводимости можно получить, изучая перемещение собственно токопроводящих частиц, например, перенос ионов.

Бокрис, Китченер и Дэвис [12] определяли числа переноса катионов в расплавах K_2O—SiO_2 и Li_2O—SiO_2 (30% Me_2O) и нашли их равными 0,8—1,0. Полученные результаты могут служить доказательством ионной природы проводимости указанных силикатов. К сожалению, точность этих измерений была не велика. Необходимые для расчета чисел переноса изменения состава (с 31,31 до 30,06% K_2O) и веса (0,5 г на 20—25 г) электролита были сравнительно малы.

Опыты, проведенные нами совместно с А. К. Кирьяновым, с применением радиоизотопа кальция, позволили точнее проследить за перемещением ионов Ca^{2+} в среднее отделение электролизера. Число переноса кальция в расплавах CaO—Al_2O_3 и CaO—SiO_2, оцененное по этим данным, оказалось также близким к единице*. В соответствии с ожиданиями оно уменьшалось при растворении MgO в шлаке. Симнад, Дердж и Джордж [19], изучая выход по току на аноде и состав анолита, нашли, что число переноса железа в расплавах 57% FeO и 42% SiO_2 равно единице**. Изложенное дает основание считать, что проводимость жидких шлаков, не содержащих большого процента окислов железа и марганца, является ионной, а в ряде случаев даже только катионной.

Проведение измерений чисел переноса в расплавах, богатых FeO и MnO, весьма желательно. Их осуществление затруднено, в частности, малой вязкостью этих шлаков.

О СТРУКТУРЕ РАСПЛАВОВ

Электродвижущие силы. Существование гальванических элементов, электролитом которых является шлак, наблюдалось сравнительно давно, например, в доменных печах [21], [22]. В последнее время была показана принципиальная возможность применения таких элементов для непосредственного контроля состава жидкого шлака [23] и металла в конверторе [24].

Исследование зависимости э. д. с. от состава позволяет определить отклонения электролита от идеального раствора. Характер и величина этих отклонений дают определенные сведения о структуре расплава [3].

Так, Дидченко и Рохов [25] измеряли э. д. с. концентрационных цепей с переносом. Они нашли, что активность иона кислорода в жидких силикатах зависит от заряда, радиуса и поляризуемости катиона. К сожалению, диффузионный потенциал вносит известную неопределенность в полученные ими результаты. В работе Б. М. Лепинских [23] приведены значения коэффициентов активности (γ) компонентов жидкого шлака CaO —Al_2O_3—SiO_2 при 1450—1480° С, найденные при изучении концентрационных цепей без переноса. Опыт показывает (см. *I*, рис. 1), что особенно резкие изменения γ_{SiO_2} наблюдаются вблизи составов, отвечающих Ca_2SiO_4 и $CaSiO_3$. Аналогичный вывод следует из данных работы Чанга и Дерджа [26], у которых на изотермах э.д.с. был

---

* Аналогичные результаты были получены недавно — В. И. Малкиным и Л. А. Шварцманом [18] для числа переноса Ca^{2+} в расплавах CaO — P_2O_5.

** Это заключение было подтверждено Бок [20] методом подвижной границы для состава 2 $FeO \cdot SiO_2$. Кроме того, он обнаружил, что число переноса Co^{2+} падает от единицы для 2,5 $CoO \cdot SiO_2$ до нуля в $3CoO \cdot SiO_2$, и сделал вывод, что здесь имеет место непрерывный переход от ионной проводимости к электронной.

обнаружен излом* вблизи состава расплава, отвечающего соединению $CaSiO_3$.

Эти факты говорят о наличии в жидкости микроструктур, расположение атомов в которых в какой-то мере подобно решеткам орто- и метасиликатов кальция. Резкое изменение активности SiO_2 может быть пояснено следующим образом. Если пока отвлечься от присутствия Al_2O_3, то в расплаве $CaO—Ca_2SiO_4$ атом кислорода находится в соседстве либо с Ca, либо с Si, т. е. в его ближайшем окружении имеются симметричные Ca—O—Ca и несимметричные Ca—O—Si образования [28, 29]. Соотношение их переменно, причем с падением % CaO уменьшается доля симметричных образований.

При достижении состава Ca_2SiO_4 остаются главным образом сочетания Ca—O—Si. Расплав достигает наибольшего упорядочения в расположении атомов, соответствующего структуре ортосиликата. При дальнейшем повышении % SiO_2 кислород будет находиться в положениях Ca—O—Si и Si—O—Si, причем так, что сочетания их отвечают «смеси» структур орто- и метасиликата кальция. Это обстоятельство снова уменьшит степень упорядочения атомов по сравнению с таковой для состава Ca_2SiO_4.

Последующее увеличение % SiO_2 ведет к снижению доли образования Ca—O—Si, пока, наконец, соотношение между ними и образованиями Si—O—Si, а также взаимное расположение обоих образований в пространстве не станет отвечать структуре $CaSiO_3$. При этом упорядочение атомов расплава снова станет максимальным. Дальнейшее добавление SiO_2, т. е. переход к системе $CaSiO_3$ — SiO_2, опять вызовет появление «смешанных» сочетаний, т. е. так называемую концентрационную неупорядоченность.

Обоим относительным максимумам порядка будут соответствовать наибольшие изменения коэффициентов активности SiO_2. Сказанное совершенно аналогично концентрационным изменениям степени упорядочения в сплавах A—B, образующих «соединения» A_2B и AB. Здесь максимум упорядоченности достигается также в двух случаях, отвечающих составам этих «соединений» [30].

Тот факт, что под действием электрического поля в расплавах CaO — SiO_2 перемещается кальций, говорит о том, что в образованиях Ca — O — Si связь между Ca и O является преимущественно гетерополярной, т. е. что оба атома несут заряд Ca^{2+} и ^{-}O — Si. Близость числа переноса кальция к единице позволяет считать связь Ca^{2+} с ^{-}O — Si наименее прочной и допускать существование в расплаве сравнительно больших, малоподвижных кремнекислородных анионов: SiO_4^{4-} и $(SiO_3^{2-})_n$.

Дополнением к сказанному могут служить следующие наблюдения. Гофман и Маринчек [31] обнаружили при 1400° C на изотерме электропроводности (ϰ) расплавов CaO — Al_2O_3 — SiO_2 излом, соответствующий составу $CaSiO_3$ и указывающий на замедленное спадение ϰ с ростом содержания SiO_2 до 50 мол. %. Аналогичный ход кривой (вогнутость к оси составов), но без резкого изгиба, был получен [10] для расплавов CaO — SiO_2 при более высоких температурах (1550—1700° C). Следовательно, в обеих сериях опытов констатировано, что, несмотря на снижение электропроводности, обусловленное уменьшением концентрации ионов Ca^{2+}, движение каждого из катионов чем-то облегчено.

Такое облегчение возможно либо за счет снижения энергии активации (E), либо вследствие повышения энтропии активации ΔS [$\varkappa = A \exp\{-E/RT\} = k \exp\{\Delta S/R\} \exp\{-E/RT\}$]. По расчетам Бокриса и сотрудников [10] для объяснения вогнутости кривой существенное значение имеет изменение энтропии активации. Последняя достигает макси-

* Сакагами [27] также обнаружил изменение хода кривой э. д. с. вблизи метасиликата.

мума при составе, близком к $CaSiO_3$. Если принять, что в переходном состоянии величина энтропии S_2 приблизительно одинакова, то максимум ΔS указывает на минимальное значение S_1 в начальном состоянии. Другими словами, упорядоченность частиц вблизи состава $CaSiO_3$ является наибольшей.

Существование в расплаве двух относительных максимумов степени порядка подтверждается и диаграммой плавкости системы $CaO - SiO_2$. Согласно этой диаграмме, силикат $CaSi_2O_5$ плавится инконгруэнтно, т. е. он неустойчив в жидком состоянии. Повидимому, взаимное расположение в пространстве образований $Ca - O - Si$ и $Si - O - Si$, свойственное структуре $CaSi_2O_5$, оказывается непрочным в расплаве и распадается на «смесь» структур, близких к $CaSiO_3$ и SiO_2. Другими словами, анион $(Si_2O_5^{2-})_m$ в присутствии катиона Ca^{2+} диссоциирует в жидкости на ионы $(SiO_3^{2-})_n$ и более сложные группы $(SiO_{2+x}^{2x-})_y$ переменного состава.

Напротив, исходя из диаграммы плавкости системы $Na_2O - SiO_2$, следует ожидать, что анион $(Si_2O_5^{2-})_m$ будет устойчив в расплаве в присутствии катиона Na^+. Применив метод э. д. с., Б. М. Лепинских [32] подтвердил сказанное, обнаружив на изотерме два перегиба, отвечающие составам Na_2SiO_3 и $Na_2Si_2O_5$ (рис. 1, *2*). В этих же точках, по данным К. С. Евстропьева и Н. А. Торопова [33], имеются излом и перегиб соответственно на кривых плотности *3* и электропроводности. Кроме того, кривые, выражающие зависимость коэффициентов A *4* и B уравнения вязкости:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T^2}$$

от состава, также имеют излом вблизи состава, отвечающего $Na_2Si_2O_5$. Приведенные факты говорят о существовании в расплаве $Na_2O - SiO_2$ упорядочений, отвечающих структуре $(Si_2O_5^{2-})_m$.

С другой стороны, анионы $(SiO_3^{2-})_n$ и $(Si_2O_5^{2-})_m$, согласно диаграмме состояния $FeO - SiO_2$ совершенно неустойчивы в присутствии катионов Fe^{2+}. Кроме того, имеющийся на линии ликвидуса максимум для Fe_2SiO_4 весьма пологий. Изложенное позволяет думать, что в противоположность системе $CaO - SiO_2$ образования $Fe - O - Si$, отвечающие структуре Fe_2SiO_4, являются менее устойчивыми, чем сочетания $Fe - O - Fe$ и $Si - O - Si$. На это указывает также значительно меньшая энергия образования из компонентов ортосиликата железа, по сравнению с ортосиликатом кальция [34].

Можно ожидать поэтому значительной концентрационной неупорядоченности в расплаве $FeO - SiO_2$, т. е. отсутствия на изотермах четко выраженных особых точек. Действительно, по данным Б. М. Лепинских [32] кривая э. д. с. остается плавной в широком интервале, составов (рис. 1, *5*). То же обнаружил и Н. В. Заимских [9] для изотермы электропроводности. Правда, Фишер и Энде [8] констатировали здесь слабый изгиб. Однако он отвечал составу эвтектики, а не соединению Fe_2SiO_4. Наконец, изучение химических равновесий показывает [35], что активность закиси железа в расплавах $FeO - SiO_2$ не слишком отклоняется от ее мольной доли.

Таким образом образования $Fe - O - Si$ оказываются настолько неустойчивыми, что в жидкости не возникает в заметных концентрациях упорядочений, соответствующих структурам Fe_2SiO_4 и $FeSiO_3$. Расплав можно рассматривать поэтому как совокупность ионов Fe^{2+}, O^{2-} и сложных кремнекислородных комплексов $(Si_{2+x}^{2x-})_y$.

Дополнительным подтверждением сказанного служат результаты измерений, проведенных нами совместно с С. И. Попель. Было установлено, что удельный объем жидкости $FeO - SiO_2$ изменяется с соста-

вом по закону прямой. Это указывает не на идеальность раствора, а на подчиненную роль образований Fe — O — Si. Кромо того, было экспериментально найдено, что добавки SiO_2 снижают поверхностное натяжение FeO в присутствии Fe^{3+} сильнее, чем Fe_2O_3. Иначе говоря, в несимметричных сочетаниях Fe^{2+} — O — Fe^{3+} связь ионов Fe^{2+} с O^{2-}, вследствие односторонней поляризуемости последнего, менее прочна, чем в симметричных Fe^{2+} — O — Fe^{2+}. Это приводит к частичному вытеснению анионов $Fe_x^{3+}O_y^{z-}$ в поверхностный слой. В комбинациях же Fe — O — Si связь Fe с O еще слабее, и анионы $(SiO_{2+x}^{2x-})_y$ оказываются более капиллярноактивными, чем $Fe_x^{3+}O_y^{z-}$.

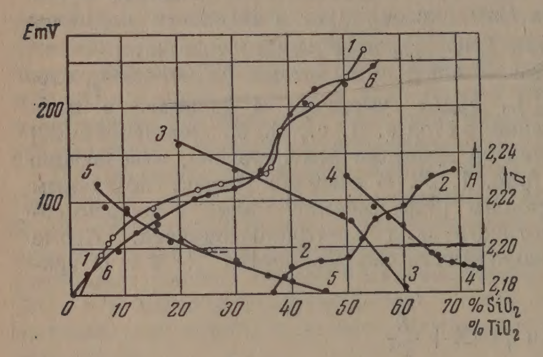


Рис. 1

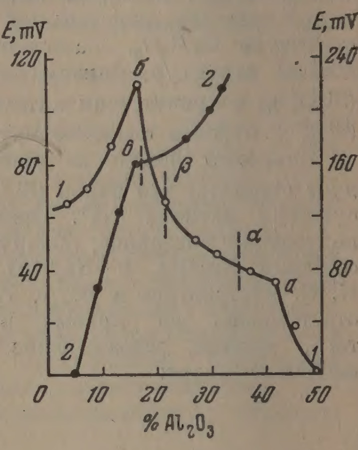


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость э. д. с. *E* от состава расплава (вес. % SiO_2 или TiO_2). *1* — для CaO—Al_2O_3—SiO_2; *2* — для Na_2O—SiO_2; *5* — для FeO—SiO_2, *6* — для FeO—TiO_2; *3* — для плотности *d* расплавов Na_2O—SiO_2 и *4* — для коэффициента *A* в температурной зависимости вязкости расплавов Na_2O—SiO_2

Рис. 2. Зависимость э. д. с. *E* от содержания глинозема (вес. % Al_2O_3) при 1450° С. *1* — для 40% CaO и 9% MgO, содержание SiO_2 и Al_2O_3 переменно; *2*—для 36—38% SiO_2 и 14% MgO; содержание CaO и Al_2O_3 переменно. Левая ось ординат для *1*, правая — для *2*

Иначе ведут себя титанаты железа. На большую прочность Fe_2TiO_4 и $FeTiO_3$ указывает диаграмма плавкости системы FeO — TiO_2. В соответствии с этим изотерма э. д. с., полученная Б. М. Лепинских [32] при 1460° C, имеет два перегиба вблизи составов, соответствующих орто- и метатитанатам (рис. 1, *6*). Таким образом, здесь, подобно системе CaO — SiO_2, степень упорядочения атомов расплава достигает максимума, когда пространственное расположение образований Fe — O — Ti и Ti — O — Ti отвечает структурам Fe_2TiO_4 и $FeTiO_3$.

Вышеизложенное иллюстрирует влияние как центрального (Si^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}), так и внешнего (Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}) катионов на устойчивость комплексных кислородсодержащих анионов в оксидных расплавах. Отмеченные различия сил связи атомов в тех или иных образованиях вытекают из данных опыта и требуют дополнительно теоретического освещения.

Исследование концентрационных цепей для глинозема [36] выявило три характерных излома на изотермах э. д. с. (рис. 2). Первый из них (*а*) отвечает составу, выражающемуся не через три компонента, как любая точка изотермы, а через два: Ca_2SiO_4 и $Ca_5Al_6O_{14}$ (т. е. 5 CaO·3Al_2O_3). Подобно ему третий изгиб (*в*) соответствует также только двум соединениям: $CaSiO_3$ и $Ca_2Al_2SiO_7$ (т. е. 2 CaO·Al_2O_3·SiO_2)*.

* На участке кривой *1* от *а* до *б* отсутствуют какие-либо особые точки, хотя точкам α и β отвечают шлаки, составы которых также сводятся к двум соединениям. Возможное объяснение этого см. в [36].

В первом случае содержание кислорода достаточно велико, и речь может идти лишь об образованиях Ca—O—Al, Al—O—Al и Ca—O—Si. Их взаимное пространственное расположение оказывается при данном составе близким к структурам $Ca_5Al_6O_{14}$ и Ca_2SiO_4. При этом достигается минимальная концентрационная неупорядоченность и появляется излом на изотерме.

Так как перенос электричества в жидких шлаках $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ осуществляется главным образом катионом кальция, то связь его с кислородом в сочетаниях Ca—O—Al должна быть в основном гетерополярной. Это позволяет говорить о наличии в расплаве анионов $(Al_3O_7^{5-})_p$.

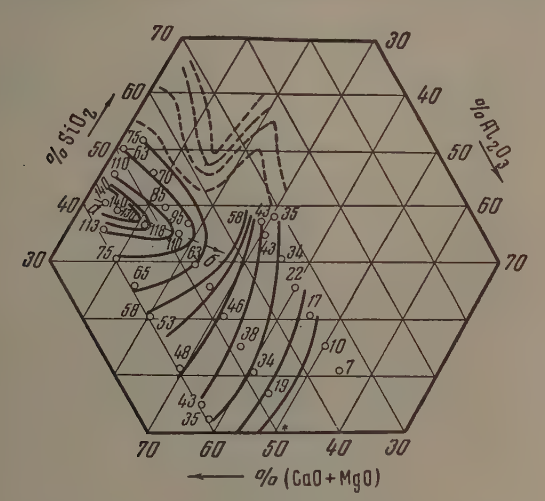


Рис. 3. Линии равных значений э. д. с. За стандартное состояние принят расплав, содержащий 40,2% CaO; 8,4% MgO; 50,5% Al_2O_3 и 0,9% SiO_2; пунктирные кривые получены Чангом и Дерджем

Исходя из аналогичных соображений, можно считать, что третий изгиб (*в*) на изотерме указывает на существование в кислых шлаках сложных анионов $(Al_2SiO_7^{4-})_q$.

Напротив, состав, отвечающий второму излому (*б*), не сводится к взаимному раствору любых двух соединений, отмеченных на диаграмме плавкости. Он отражает, повидимому, амфотерный характер глинозема и является точкой перехода алюминия из преимущественно четверной (анионной) координации в шестерную (катионную), например, по схеме

$$\frac{1}{q}(Al_2SiO_7^{4-})_q + \frac{3}{n}(SiO_3^{2-})_n \rightleftarrows 2\,Al^{3+} + 4\,SiO_4^{4-}.$$

Подобное предположение, наряду с другими менее вероятными, было сделано Чангом и Дерджем [26]. Однако полученные ими изломы лишь косвенно отражают поведение Al_2O_3, так как э. д. с. у них была непосредственной функцией активности кремнезема, а не глинозема.

На тройной диаграмме $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ эти изломы лежат в области более кислых шлаков (линия *аб*, рис. 3), что объясняется присутствием MgO в расплавах, примененных Б. М. Лепинских [36]. Катион Mg^{2+} прочнее, чем Ca^{2+}, связывает ион O^{2-} и «расшатывает» комплексные анионы. Чтобы обеспечить нужную устойчивость их в его присутствии, необходим более основной шлак. Такое влияние ионов Mg^{2+} на координацию Al^{3+} наблюдалось Аппеном [37] в стеклах.

Электродная поляризация. Вышеизложенное указывает на существование значительной упорядоченности в оксидных расплавах. В частности, в них присутствуют, повидимому, достаточно сложные группы, а именно многоатомные анионы. Интересным подтверждением сказанного служат результаты, полученные Л. К. Гавриловым [38] при изучении электродной поляризации в шлаках $CaO—Al_2O_3—MgO—SiO_2$ при температурах 1500—1600°С и ферросилициевых электродах.

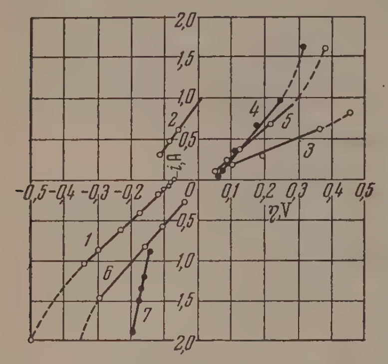


Рис. 4. Поляризационные кривые для расплава, содержащего 55% SiO_2; 35% CaO и 10% MgO. *1* — катодная, *5* — анодная поляризация при 1480° С; *2* и *4* — анодная, *6* — катодная поляризация при 1500° С; *3* — анодная поляризация при 1440° С; *7* — катодная поляризация при 1620° С

Оказалось, что катодная и анодная поляризация практически отсутствует в расплавах, не содержащих сложных кремнекислородных анионов (5—20% SiO_2). Напротив, она достигает больших значений (рис. 4) в электролитах, в которых можно предполагать наличие многоатомных комплексов (30—55% SiO_2). Найденная поляризация обусловлена, повидимому, замедленной ориентацией и деформацией сложных анионов в электрическом поле*.

Можно предположить, что полимерные цепочки и поверхности, состоящие из связанных между собой кремнекислородных тетраэдров, «распрямляются» и располагаются перпендикулярно направлению электрического поля. При этом образуются биполярные слои из анионов и катионов, электрический момент которых направлен навстречу внешнему полю, что и обуславливает появление поляризации. Значительные размеры комплексных анионов являются причиной их «неповоротливости», т. е. медленного нарастания и спада поляризации. Охлаждение расплава ниже точки отвердевания настолько замедляет дезориентацию сложных анионов, что поляризация может наблюдаться известное время и после выключения тока.

В этой связи интересно отметить, что в водных растворах длинные цепочечные фосфорнокислые анионы обуславливают появление анизотропии электропроводности [39]. Последняя оказывается заметно большей вдоль течения раствора, чем в направлении, перпендикулярном к нему. Желательность подобных измерений для оксидных расплавов несомненна.

Связи между частицами. Наличие упорядочения в расположении атомов, естественно, вызывает вопрос о существовании молекул в расплавленных оксидах. Если бы все связи между атомами были чисто ионные, то такой раствор вряд ли заметно отличался бы от идеального. На это обстоятельство сравнительно давно обратили внимание Гильдебранд и Сальстром [40], изучавшие поведение галогенидов серебра. В последние годы Блум и сотрудники [41] подтвердили это и на других расплавленных солях, показав практически линейное изменение молярного объема и электропроводности для систем, в которых не образуется устойчивых химических соединений.

В отношении оксидных расплавов недостаточность чисто электростатической картины была подчеркнута автором в 1948 г. [28]. В работе отмечалось, что «при одинаковых координационных числах зависимость от состава будет определяться тем, насколько энергия взаимодействия катиона с O^{2-} в несимметричной ситуации $Me_i^{2+}—O^{2-}—Me_j^{2+}$ отли-

* Однако не исключена возможность, что поляризация вызвана накоплением у электродов двухвалентного кремния.

чается от таковой для симметричной $Me_i^{2+} — O^{2-} — Me_i^{2+}$ ([28], стр. 618). Далее указывалось, что «влияние изменения состава в расплаве MeO, FeO выявляется на опыте слабо и только для катионов с резко различными размерами и поляризуемостями (Fe^{2+} и Ca^{2+}), в то время как добавление SiO_2 сказывается весьма отчетливо для всех тех же катионных пар. Повидимому, наряду с изложенными причинами, которые можно условно назвать чисто электростатическими, здесь существенную роль должна играть степень устойчивости SiO_4^{4-} в соседстве с Me^{2+} и Fe^{2+}» ([28], стр. 620).

Отсутствие заметных отклонений чисто ионных расплавов от идеальных растворов было показано В. А. Кожеуровым [29] при помощи выведенной им формулы для энергии смешения. Для бинарной системы с общим анионом, например CaO — FeO, формула для определения энергии смешения имеет вид:

$$Q_{12} = N(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11}) + N(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{22}).$$

Здесь ε_{11} и ε_{12} — потенциальные энергии иона Ca^{2+} в сочетаниях $Ca^{2+} — O^{2-} — Ca^{2+}$ и $Ca^{2+} — O^{2-} — Fe^{2+}$, а ε_{22} и ε_{21} — то же для иона Fe^{2+} в положениях $Fe^{2+} — O^{2+} — Fe^{2+}$ и $Fe^{2+} — O^{2-} — Ca^{2+}$. Если рассматривать ионы как жесткие шары, то расстояние между зарядами их остается одинаковым во всех перечисленных комбинациях. Другими словами, при неизменном координационном числе в этом случае $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{12}$ и $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{21}$, и теплота смешения Q_{12} становится равной нулю, а расплав будет подчиняться законам идеальных растворов.

Сказанное строго справедливо лишь для плотной упаковки ионов. Но атомы даже типичных ионных решеток, как, например, NaCl, после расплавления не занимают симметричного положения по отношению к соседям. В линейной модели $Na^+ — Cl^- — Na^+$ это означает, что анион Cl^- сближается на время с каким-либо одним из катионов натрия $Na^+Cl^- — Na^+$, а партнером другого становится «элемент» свободного объема.

Несомненно, что аналогичные явления имеют место и при плавлении решеток оксидов ([4], примечание к стр. 36). Однако такого рода комбинации катионов и анионов представляют собой не столько молекулы, сколько ионные ассоциации неопределенного состава. Попытку подсчитать их концентрации в расплавленных хлоридах сделали, например, Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский [42]. Для образования типичной молекулы необходимо преобладание гомеополярной связи между атомами. Наличие таких связей ведет к появлению на изотермах особых точек: экстремумов, перегибов и изломов вблизи составов химических соединений [41].

Из кристаллохимии известно, что связи Na — O и K — O в решетках — почти чисто ионные. Между атомами Ca—O, Mg—O и Fe—O существуют элементы ковалентной связи, которая заметно усиливается в комбинациях $Fe^{(3)}$—O, Al—O и особенно у Si—O. Эти соотношения между гетеро- и гомеополярными связями сохраняются, вероятно, и в жидкостях при температурах, не слишком превосходящих точку плавления. При этом ярко выраженные ковалентные связи ведут к появлению достаточно устойчивых молекулярных анионов типа $Si_xO_y^{z-}$, $Al_xO_y^{z-}$, $Fe_x^{(3)}O_y^{z-}$ и других. Более слабые гетерополярные связи обуславливают существование «свободных» ионов Na^+, K^+, Ca^{2+} и других. Они чаще всего «кочуют» от одного сложного аниона к другому и определяют собой электропроводность и текучесть жидкости.

В противоположность молекулярным жидкостям, у которых резко различаются межмолекулярная и внутримолекулярная энергии взаимодействия, связи в оксидных расплавах носят координационный характер, что проявляется, в частности, в высоких температурах плавления и больших значениях поверхностного натяжения.

Таким образом, упорядочение в расплавленных оксидах сводится в основном к образованию сложных многоатомных анионов [43]. Последние под влиянием теплового движения испытывают преимущественно изгибы кремнекислородных цепочек и в меньшей мере местные разрывы их. Около заряженных мест этих анионов располагаются легко отрывающиеся катионы, которые перемещаются тепловым движением либо в свободный объем жидкости, либо в другие положения равновесия.

Однако сказанное не полностью исчерпывает имеющиеся формы упорядочения. В сильно кислых шлаках обособление связей Si—O—Si идет настолько далеко, что появляются микрообласти, в которых концентрация взаимоскрепленных тетраэдров SiO_4 резко превосходит среднюю. Эти сиботаксические группы $Si_xO_y^{z-}$ обладают настолько малым отношением заряда к «радиусу», что сравнительно легко выделяются в самостоятельную фазу, содержащую малый % MeO.

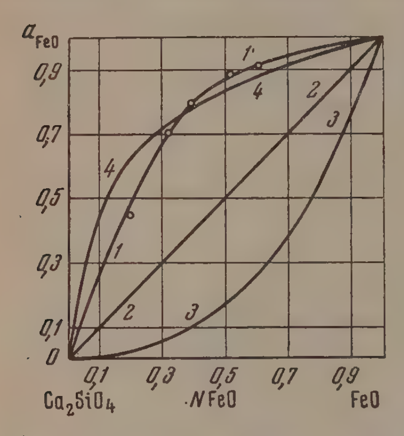


Рис. 5. Активность закиси железа (a_{FeO}) для расплавов системы Ca_2SiO_4—FeO. *1* и *4* — для экспериментально найденных a_{FeO} методами э. д. с. [43] и химического равновесия [44]. *2* и *3* построены соответственно для идеальных растворов Ca_2SiO_4—FeO и совершенных ионных растворов Ca^{2+}, SiO_4^{4-}, Fe^{2+} и O^{2-}

В сильно основных шлаках в образовании сиботаксических групп существенную роль играет различие в прочностях связей Me — O — Si. Активности закиси железа, в системе FeO — Ca_2SiO_4, определенные различными способами [44] и, в частности, методом э.д.с. [45], очень сильно отклоняются от вычисленных в предположении равномерного распределения катионов Ca^{2+} и Fe^{2+} между связями Me^{2+}—O^{2-}—Me^{2+} и Me^{2+}—O—Si (рис. 5, ср. *1*, *4* и *3*). Отклонения становятся меньше, если допустить образование ионных ассоциаций, точно отвечающих формулам соединений FeO и Ca_2SiO_4. Однако и в этом случае фактические активности остаются заметно большими вычисленных (рис. 5, ср. *1*, *4* и *2*). Последнее указывает на еще большую упорядоченность расплава, а именно на существование в нем двух типов многоатомных сиботаксических групп: либо богатых ионами Fe^{2+} и O^{2-}, либо — ионами Ca^{2+} и SiO_4^{4-} [1,4].

Количественная теория сильно основных шлаков, базирующаяся на различной прочности связей Me—O и Si—O в образованиях Me—O—Me, Me—O—Si и Si—O—Si, была развита В. А. Кожеуровым [29].

О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Существование скачка электрического потенциала подтверждается не только изменением его величины с составом оксидной, но также и металлической фазы. Наряду с изучением концентрационных цепей без переноса исследовались цепи амальгамного типа. В них электроды с различной концентрацией легирующего элемента контактировались с одним и тем же шлаком. Кроме ранее описанных* Л. К. Гавриловым и Н. А. Ватолиным [3], последним были изучены системы Fe—Cr—C, Fe—Cr—Si, Fe—Mn—C, Mn—Si—C и Fe—S—C [47—49].

* Санбонги и Отани (цитировано по [46]) измеряли э. д. с. амальгамных цепей для сплавов Fe — Si и, так же как и Гаврилов [3], обнаружили излом на кривой при 50% (атомных) Si.

При этом в согласии с диаграммами плавкости изломы на изотермах э. д. с. указывают на существование в жидкой металлической фазе упорядочений в расположении атомов, отвечающих структурам (Fe, Cr)Si, (Fe, Cr)Si_2, Mn_2Si и MnSi (рис. 6, *1* и *3*). Горизонтальная ветвь изотермы рис. 7 отмечает области расслаивания Fe—S—C. Для систем Fe—Mn—C и Fe—Cr—C (рис. 6, *2* и *4*) обнаружены положительные отклонения от идеальных растворов, говорящие о наличии в расплаве сиботаксических групп, обогащенных либо марганцем, либо хромом, либо железом.

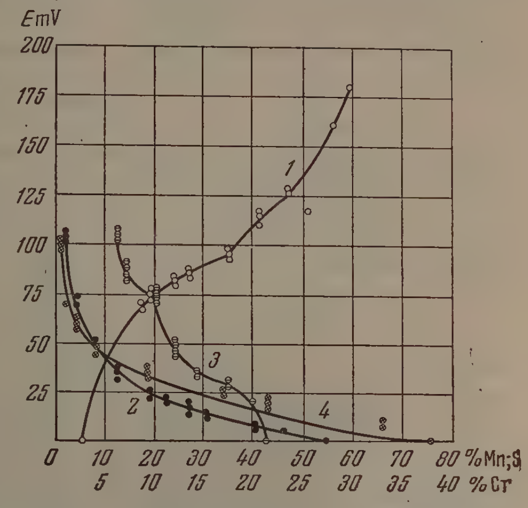


Рис. 6. Зависимость э. д. с. от концентрации: *1*—Si в расплавах Fe—Cr—Si—C при 1460° C; *2* — Cr в расплавах Fe—Cr—C при 1460° C; *3*— Si в расплавах Mn — Si—C при 1450° C; *4*— Mn в расплавах Fe — Mn—C при 1450° C

Таким образом, существование потенциала, а следовательно, и двойного электрического слоя на границе жидкий металл — шлак не вызывает сомнений. Для выяснения строения этого слоя существенное значение имеют катодные ветви электрокапиллярных кривых, полученные Ю. П. Никитиным и С. И. Попелем для сплавов Fe—C и Fe—P [3], а также Ю. П. Никитиным для Mn—C, Cu—S и Ni—S (рис. 8). Оказывается, что во всех этих случаях металлическая фаза заряжена отрицательно. Более того, изучая величину и направление тока заряжения, возникающего при образовании капли сплава в жидком шлаке, он подтвердил независимым методом знак и величину заряда металла.

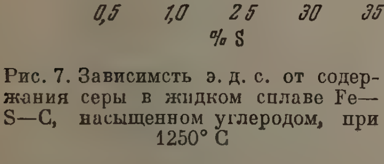


Рис. 7. Зависимсть э. д. с. от содержания серы в жидком сплаве Fe—S—C, насыщенном углеродом, при 1250° C

Повидимому, образование двойного слоя происходит здесь путем перехода некоторого количества катионов из металлической фазы в оксидную. Естественно, возникает вопрос, как располагается в расплаве этот избыток положительного заряда? Вероятно, не весь он, а лишь значительная часть его находится в первом атомном слое шлака. В противном случае пришлось бы допустить, что второй слой содержит такой же избыток заряда анионов; третий слой — снова исходный заряд катионов и т. д., что отвечало бы полной ориентации электролита по отношению к полю. Нужно полагать, что этого не происходит.

Наличие свободного объема в жидкости и деформируемость электронных оболочек ионов приводят к тому, что избыточный положительный заряд постепенно от слоя к слою гасится отрицательным до полного исчезновения. В результате эта обкладка двойного слоя становится диффузной,

несмотря на очень высокую концентрацию ионов в расплаве. Подтверждением сказанному могли бы служить опыты, устанавливающие возможность катафореза или электроосмоса в расплавленных электролитах и, в частности, в оксидах.

Практическая нереализуемость анодной ветви электрокапиллярной кривой обусловлена, повидимому, отсутствием заметной электродной поляризации при растворении Fe, Mn, Ni и Cu. Напротив, причиной появления четко выраженной катодной ветви является существование значительной поляризации при осаждении Si и Al [24, 38]. Этому способствует также большая величина потенциалов выделения Ca и Na.

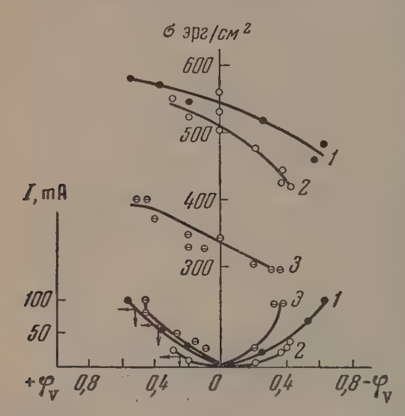


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые (σ, φ): *1*—для сплавов Mn—C (6,8% C) и шлака: 25% CaO, 63% SiO_2 и 12% Al_2O_3 при 1500° C; *2* — для Ni_3S_2 и шлака 14,6% Na_2O; 8,8% CaO; 5,6% Al_2O_3; 71,5% SiO_2 при 1350° C; *3* — для Cu_2S с тем же шлаком и при той же температуре, что и для Ni_3S_2. Внизу величины поляризующего тока *I*

Отрицательный заряд металлической обкладки двойного слоя облегчает адсорбцию катионов и затрудняет ее для анионов, что проявляется в различном влиянии ионов противоположного знака на величину межфазного натяжения. Изучая последнее для сплавов Fe—C и Mn—C, контактирующих со шлаками CaO—Al_2O_3—SiO_2, С. И. Попель [50] и Ю. П. Никитин и автор обнаружили слабое влияние замены SiO_2 на Al_2O_3 и CaO на SiO_2. Несмотря на сравнительно большие силы, которые можно ожидать при ближайшем соседстве атомов металла Fe, Mn и C с атомами шлака O, Si и Al, действие их заметно ослаблено пониженной концентрацией кремнекислородных анионов в поверхностном слое.

Напротив, введение одних катионов вместо других, например замена CaO на Na_2O для сплавов Fe—C и Fe—P [50,51] или CaO на MnO для сплавов Mn—C, сильно понижает межфазное натяжение, благодаря скоплению ионов Na^+ и Mn^{2+} в слое, ближайшем к металлу*.

Значительное влияние катионов марганца обусловлено тем, что накопление их сближает составы обеих фаз на границе раздела. Так как в поверхностном слое присутствуют в какой-то мере и анионы, то замена их на общие с металлом, например введение CaC_2, также снижает межфазное натяжение [53].

Эффективное действие Na_2O вряд ли может быть объяснено тем, что катион Na^+ прочнее связывается с атомами C и P, чем ион Ca^{2+}. Повидимому, при образовании двойного слоя ионы железа в большем количестве переходят в шлак, содержащий Na_2O. Сравнение наклонов электрокапиллярных кривых для Fe—C и Fe—P [51] говорит в пользу этого. Плотность заряда металла в присутствии Na_2O оказывается большей, чем для CaO, что вызывает усиленное скопление катионов Na^+ в двойном слое.

Приведенные закономерности намечаются пока лишь в самых общих чертах, и дальнейшие исследования в этом направлении весьма желательны.

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА СО ШЛАКОМ

Электрохимический характер взаимодействия черного металла со шлаком указывает на то, что реакции между этими фазами подобны коррозионным процессам в водных растворах. Они сводятся, как известно, к работе

* Уменьшение межфазного натяжения сплавов Fe—Si от добавки Na_2O в шлак Na_2O—SiO_2 было найдено позднее Мори—Кацуми и Фудзимура—Макахито [52].

короткозамкнутых микроэлементов, где почти в одной и той же точке поверхности раздела происходят анодный (появление из металла иона) и катодный (разряд другого иона) процессы.

Кинетика обессеривания. Подобная трактовка была принята нами и Окуневым [54] для объяснения особенностей кинетики реакции обессеривания, изучавшейся в работе Чанга и Гольдмана [55]. Однако некоторые из этих данных вызывали сомнение, усилившееся после того, как Дердж, Фильбрук и Гольдман [56] якобы обнаружили совместный переход серы и железа из чугуна в шлак и последующее осаждение железа обратно в металл.

Осложнения процесса, связанные с большим содержанием углерода в чугуне, побудили нас с Шиховым [57] провести опыты обессеривания технически чистого железа при температурах около 1600°C. Введение в металл радиоизотопов S^{35} и Fe^{59} позволило выявить, что в кислые шлаки одно-

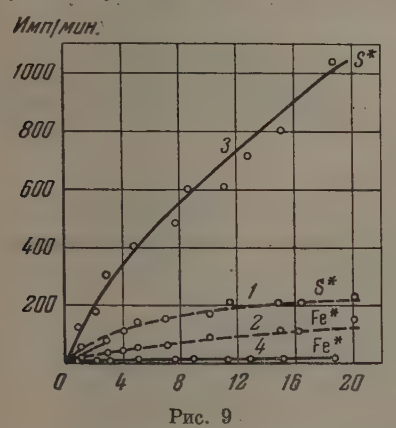


Рис. 9

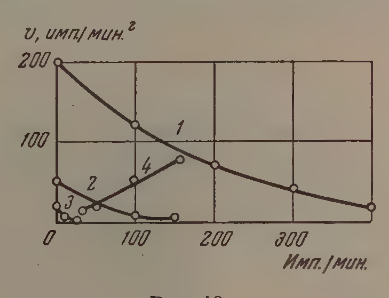


Рис. 10

Рис. 9. Изменение концентраций серы и железа в оксидном расплаве по времени. *1* и *2* — для кислого шлака, *3* и *4* — для основного шлака

Рис. 10. Скорость перехода серы из жидкого железа в кислый шлак в зависимости от содержания S в последнем. *1* — для 0,1% S в металле; *2* — для 0,05% S и *3* — для 0,01% S; *4* — для обратного перехода серы из шлака в металл

временно переходят практически эквивалентные количества серы и железа (рис. 9, *1* и *2*). Напротив, значительное увеличение содержания серы в основном шлаке не сопровождается заметным повышением в нем концентрации железа (рис. 9, *3* и *4*).

Таким образом, обессеривание железа в основном шлаке протекает, повидимому, по одной схеме

$$S_{(\text{мет})} + O^{2-}_{(\text{шл})} = S^{2-}_{(\text{шл})} + O_{(\text{мет})}, \qquad (а)$$

а в кислом по другой

$$S_{(\text{мет})} + Fe_{(\text{мет})} = S^{2-}_{(\text{шл})} + Fe^{2+}_{(\text{шл})}, \qquad (б)$$

Следует заметить, что реакция (б) вряд ли имеет место в случае жидких чугунов, так как большое содержание углерода в них не позволяет ионам железа в значительных количествах переходить в шлак. В опытах Derджа, Фильбрука и Гольдмана [56] была, повидимому, допущена ошибка, вызванная, например, введением в чугун сернистого железа в количествах, превышающих его растворимость, что и обуславливало его случайное появление в шлаке [58]. Вопреки мнению этих авторов, при обессеривании чугунов не слишком кислыми шлаками реализуется, вероятно, схема (а), которая дополняется реакцией:

$$C_{(\text{мет})} + O_{(\text{мет})} = CO_{(\text{газ})}. \qquad (в)$$

Для малоуглеродистого железа (0,05 %C) и кислых шлаков опыт дает (рис. 10) дробный порядок ($n = 0{,}75$) реакции (б). Последний может быть пояснен, исходя из положений, аналогичных принятым в современной электрохимической теории коррозии [59]. Разбивая схему (б) на два электрохимических этапа:

$$S_{(\text{мет})} + 2e \rightleftarrows S^{2-}_{(\text{шл})}, \tag{1б}$$

$$Fe_{(\text{мет})} - 2e \rightleftarrows Fe^{2+}_{(\text{шл})}, \tag{2б}$$

и учитывая, что скорости их в обратных направлениях малы, получим [57]:

$$v = v_{(1б)} = v_{(2б)} = k_1\,[S]\exp\{-\alpha_1\varphi 2F/RT\} = k_2\exp\{\beta_2\varphi 2F/RT\}.$$

Здесь φ — скачок электрического потенциала на границе раздела фаз, F — константа Фарадея, [S] — концентрация серы в металле, α_1 и β_2 — положительные числа. Исключая величину φ, имеем искомое выражение для скорости реакции с дробным порядком:

$$v = k_3\,[S]^{\beta_2/(\alpha_1+\beta_2)}.$$

Кинетика обесфосфоривания. Опыты В. Н. Шихова [60] по кинетике перехода радиофосфора P^{32} из малоуглеродистого железа в шлак, и обратно, показали, что эта сложная реакция является консекутивной. Действительно, кривая зависимости концентрации продуктов реакции от времени имеет перегиб (рис. 11, *1*, *2* и *3*). В то же время на кинетических кривых для исходных веществ (*4*, *5* и *6*) такой перегиб отсутствует. Следовательно, лимитирующая стадия представляет собой распад промежуточного соединения.

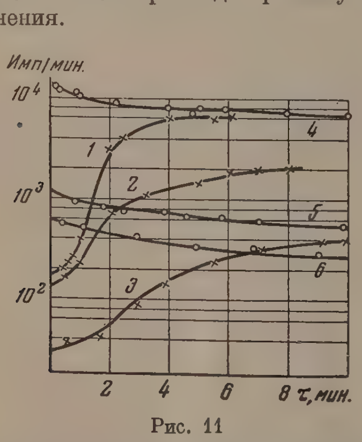


Рис. 11

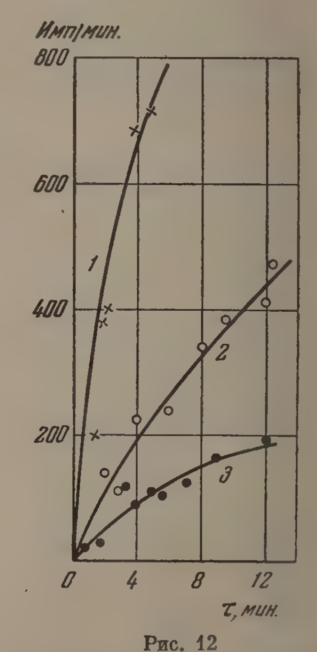


Рис. 12

Рис. 11. Изменение концентрации фосфора (P) в шлаке (66,7% FeO; 16,2% Fe_2O_3; 10% CaO и 5 % MgO) во времени при температуре 1550° С. Для перехода фосфора из металла в шлак: *1* — 0,05% P; *2* — 0,015% P; *3* — 0,004% P; *4*, *5* и *6* — для обратного перехода

Рис. 12. Влияние состава шлака на скорость восстановления кремнезема железом при 1580° С: *1* — для 66,4% SiO_2 и 32% MgO; *2* — для 64,2% SiO_2 и 34,6% CaO; *3* — для 59% SiO_2 и 37,7% BaO

Эта стадия должна протекать на границе металл — шлак, так как скорость процесса прямо пропорциональна ей, а радиофосфор регистри-

ровался измерительной аппаратурой, независимо от формы его нахождения в той или иной фазе.

Так как скорость лимитирующей стадии подчиняется уравнению реакции второго порядка по фосфору, то она, повидимому, не является электрохимическим этапом, порядок которого обычно дробный. Повидимому, эта стадия представляет собой совокупность процессов десорбции анионов PO_4^{3-} с поверхности раздела в шлак:

$$2\,PO^{3-}_{4(\text{адс})} = 2\,PO^{3-}_{4(\text{шл})},$$

и адсорбции соответствующих количеств анионов кислорода:

$$3\,O^{2-}_{(\text{шл})} = 3\,O^{2-}_{(\text{адс})}.$$

Кинетика кремневосстановительного процесса. При помощи радиоизотопа Fe^{59} В. Н. Шихов нашел, что начальная скорость взаимодействия жидкого металлического железа с кислыми шлаками ($MeO—SiO_2$)

$$Fe_{(\text{мет})} + Si_xO^{z-}_{y\,(\text{шл})} = Fe^{2+}_{(\text{шл})}\,Fe^{2+}_{(\text{шл})} + Si^{+}_{(\text{мет})}Si_{\text{мет}} + Si_{x_1}O^{z-}_{y_1\,(\text{шл})}$$

увеличивается при переходе от BaO к CaO и от последнего к MgO (рис. 12). Этот любопытный факт легко объяснить, если учесть, что прочность связи атомов O и Si в образованиях Me—O—Si падает от Ba к Ca и Mg. Ослабление связи O—Si облегчает диффузию и переход кремния из шлака в металл.

Дальнейшее исследование кинетики взаимодействия металла с расплавленными оксидами весьма желательно.

НЕРЕШЕННЫЕ ВОПРОСЫ

Суммируя изложенное, можно сказать, что к настоящему времени созданы основы электрохимии расплавленных окислов. Экспериментально обнаружено существование почти всех важнейших электрохимических явлений, а именно ионной проводимости, э. д. с., электродной поляризации, электролиза, электрокапиллярных явлений и т. д.

Однако значительное число вопросов остается еще нерешенным.

Невыяснено, например, какова доля электронной проводимости в ряде расплавов, в особенности богатых окислами элементов с различной валентностью (FeO, Fe_2O_3 и т. п.). Имеющиеся данные не позволяют пока однозначно решить, являются ли подобные расплавы электролитами, полупроводниками или смешанными проводниками.

Несмотря на сравнительно широкое использование метода э. д. с. при исследовании расплавленных окислов, до сих пор для них не построен ряд напряжений.

Количественная теория этих расплавов еще не вышла за пределы приложений теории регулярных растворов и ограничивается рассмотрением узкого круга составов с преобладанием так называемых основных (а не кислых) окислов. Упорядоченность в расположении атомов у многих расплавов, отражающая существование в них сложных анионов и экспериментально выявленная рядом методов (в частности, методом э. д. с.), до сих пор не охвачена количественной теорией растворов.

Констатированное на опыте различие величин энергий связи атомов в тех или иных сочетаниях также требует дополнительного теоретического освещения. Не решен вопрос о существовании молекул в расплавленных окислах. Точнее говоря, остается неясным, в каких сочетаниях атомов преобладают ионные и ковалентные связи. Необходимо установить, в какой мере справедливо предположение, что наличие гомеополярной связи ведет лишь к образованию сложных анионов.

Требуется теоретическая и экспериментальная разработка вопроса о строении двойного электрического слоя в расплавленных окислах. Желательно выяснить, возможна ли в этом случае диффузная обкладка и существуют ли явления катафореза и электроосмоса. Необходимы определения емкости двойного слоя и потенциалов нулевого заряда.

Существование электродной поляризации при таких высоких температурах позволяет исследовать кинетику электродных процессов, кинетику взаимодействия металла с расплавом. Однако вопрос о возможных здесь закономерностях до сих пор не изучен.

Вероятность чисто диффузионных торможений следует подтвердить также и непосредственным определением коэффициентов диффузии одного или одновременно нескольких ионов в подобных расплавах.

Наличие замедленного разряда необходимо проверить различными методами, в том числе по величине токов обмена.

Большое практическое значение расплавленных окислов (для металлургии, силикатной промышленности, геологии и т. п.) требует широкого развития исследований в этой области и решения как перечисленных, так и других важнейших вопросов.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, издание Дома техники Уральского индустриального института, Свердловск, 1946.
2. А. М. Самарин и Л. А. Шварцман, Успехи химии, 21, 337, 1952.
3. О. А. Есин, Проблемы металлургии, Изд-во АН СССР, М, 1953, стр. 64.
4. О. А. Есин, Труды УПИ им. С. М. Кирова, № 49, Свердловск, Металлургиздат, 1954, стр. 4.
5. И. И. Нарышкин, Труды Всесоюзного научно-инженерно-технического общества металлургов, 1, 24, 1954, М., Металлургиздат.
6. J. Niederkorn, Metallurgia, 4, 29, 1953.
7. W. Fischer u. G. vom Ende, Archiv Eisenhüttenwessen, № 7—8, 217, 1950.
8. В. Фишер и Г. Энде, Проблемы современной металлургии, № 6, 11, 1952.
9. Н. В. Заимских и О. А. Есин, Труды УПИ им. С. М. Кирова, № 49, Свердловск, 1954, стр. 104.
10. J. Bockris, J. Ignatowicz, S. Kitchener a. J. Tomlinson, Discuss. Farad. Soc., № 4, 265, 1948.
11. В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, Металлургиздат, 1945.
12. J. Bockris, J. Kitchener a. A. Davies, Trans, Farad. Soc., 48, 536, 1952.
13. Kazumi Mori a. J. Matsushita Testu-to-Hagane, 38, 283, 365, 444, 531, 1952.
14. M. Simnad a. G. Derge, Journ. Chem. Phys., 21, 933, 1953.
15. О. А. Есин и П. М. Шурыгин, ДАН, 94, 1145, 1954.
16. П. М. Шурыгин и О. А. Есин, ДАН, 95, 1043, 1954.
17. М. С. Косман и Н. Н. Созина, ЖЭТФ, 17, 341, 1947.
18. В. И. Малкин и Л. А. Шварцман, ДАН, 102, 961, 1955.
19. M. Simnad, G. Derge a. J. George, Journ. of Metals, 6, 1386, 1954.
20. T. Båå, Acta Chem. Scand., 8, 166, 1954.
21. W. Ruff, Stahl u. Eisen, 47, 1543, 1927.
22. W. Fischer u. R. Schäfer, Archiv Eisenhüttenwesen, 24, 105, 1953.
23. О. А. Есин и Б. М. Лепинских, Изв. АН СССР ОТН, № 2, 60, 1954.
24. Л. К. Гаврилов, Диссертация, Уральский филиал АН СССР, Свердловск, 1955.
25. R. Didtschenko a. E. Rochow, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 3291, 1954.
26. L. Changa, G. Derge, Metals Technology, № 10, 1946.
27. T. Sakagami, Journ. Iron a. Steel Inst., 39, 587, 1953.
28. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 22, 617, 1948.
29. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 23, 484, 1949.

30. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, Металлургиздат, М., 1949, стр. 128—129.
31. H. Hofman u. B. Marinček, Archiv Eisenhüttenwessen, 25, 523, 1954.
32. О. А. Есин и Б. М. Лепинских, ДАН, 95, 135, 1954.
33. К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, М., 1950.
34. O. Kubaschewski a. E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London, 1951.
35. H. Bell, A. Murad, a. P. Carter, Journ. of Metals, 4, 718, 1952.
36. О. А. Есин и Б. М. Лепинских, ДАН, 91, 1187, 1953.
37. А. А. Аппен, Журн. прикл. химии, 26, 9, 1953.
38. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Журн. физ. химии, 29, 566, 635, 1955.
39. K. Bonhoeffer, Angew. Chem., 67, 1, 1955.
40. J. Hildebrand a. E. Salstrom, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 4257, 1932.
41. H. Bloom, J. Knaggs, J. Molloy, a. D. Welch, Trans. Farad. Soc., 49, 1458, 1953.
42. Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский, Укр. хим. журнал, 19, 255, 1953.
43. О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561, 1948.
44. E. Turkdogan a. J. Pearson, Journ. Iron. a. Steel Inst., 173, 217, 1953.
45. О. А. Есин, Б. М. Лепинских и В. И. Мусихин. Изв. АН СССР ОТН, № 12, 120, 1954.
46. A. Schneider u. W. Meyer Jungnick, Angew. Chem., 67, 306, 1955.
47. О. А. Есин и Н. А. Ватолин, Изв. АН СССР ОТН, № 8, 1137, 1953.
48. О. А. Есин, и Н. А. Ватолин, Журн. прикл. химии, 27, 1252, 1954.
49. Н. А. Ватолин и О. А. Есин, Журн. общ. химии, 24, 795, 1954.
50. С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН, 75, 227, 1950.
51. Ю. П. Никитин, О. А. Есин, и С. И. Попель, ДАН 87, 813, 1952.
52. Mory Kazumi a. Fudsimura Macahito, Journ. Iron a. Steel Inst, (Japan), 40, 274, 1954.
53. С. И. Попель, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, Сбор. трудов УПИ им. С. М. Кирова № 49, Свердловск, Металлургиздат, стр. 82.
54. О. А. Есин и А. И. Окунев, Изв. АН СССР ОТН, № 10, 1472, 1952.
55. L. Chang a. K. Goldman, Metals Technology, 15, 1948.
56. G. Derge, W. Philbrook a. K. Goldman, Journ. of Metals, 118, 1111, 1950.
57. О. А. Есин и В. Н. Шихов, ДАН, 102, 583, 1955.
58. И. Л. Коркия, О. А. Есин, и В. В. Михайлов, ДАН, 101, 1065, 1955.
59 А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 292.
60. О. А. Есин и В. Н. Шихов, ДАН, 102, 327, 1955.

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ

III. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА БУТИЛЕНОМ

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков

Для сравнения реакционной способности олефинов и проверки общности законов алкилирования для всех олефинов алкилирование бензола проводилось также бутиленом. Бутилен получался дегидратацией нормального бутилового спирта над окисью алюминия при 380° С. Полученный бутилен был смесью изомеров, причем содержание бутилена-2 в смеси колебалось между 20 и 25%.

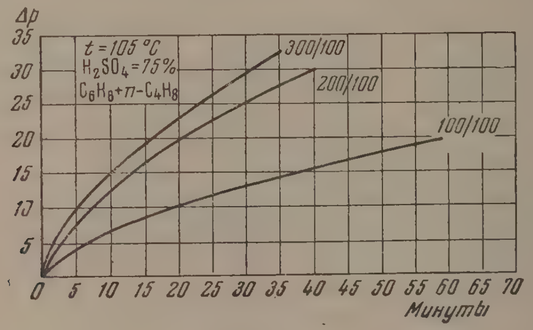


Рис. 1

Опыты проводились в присутствии серной кислоты в вакуумно-статической установке [1]. Во всех опытах количество кислоты было 1,62 г, а свободный объем реактора 226 см³.

Ввиду малой скорости химической реакции взятая нами толщина кислотного слоя позволила исключить диффузионные торможения. Таким образом нами измерялась истинная скорость химической реакции.

Порядок реакции. Руководствуясь теми же соображениями, которые были изложены в наших предыдущих сообщениях, вычисление константы скорости производилось и здесь по уравнению бимолекулярной реакции. В табл. 1 и на рис. 1 и 2 приводятся данные, полученные при температуре 105°С. В таблице: C_4H_8, C_6H_6 — начальное давление бутилена и бензола в миллиметрах ртутного столба; k — константа скорости, вычисленная из условий опыта, k_1 — константа скорости при расчете на 1 г кислоты и на 1 л объема реактора, p_{H_2O} — упругость пара воды, b — концентрация кислоты в процентах, H_0 — функция кислотности.

На рис. 1 показаны кинетические кривые; цифры на кривых означают давление исходных веществ в миллиметрах ртутного столба, причем числитель относится к бензолу, знаменатель — к бутилену; на рис. 2 — их аноморфоза, причем A равно отношению начальных давлений бутилена к бензолу, α — доля превращения бутилена, p_0 — начальное давление исходных реагентов, Δp — падение давления (см. [1]).

Как видно из приведенных данных, реакция алкилирования бензола

бутиленом, так же как и реакция алкилирования его пропиленом [1], протекает по закону обратимой бимолекулярной реакции.

Влияние температуры. Для вычисления энергии активации скорость реакции измерялась при различных температурах, причем

Таблица 1

Влияние давления на скорость реакции 105° С, $b = 75\%$

C_4H_8	C_6H_6	C_6H_6/C_4H_8	$k \cdot 10^{-6}$
100	300	3 : 1	3,69
100	200	2 : 1	3,72
100	100	1 : 1	3,80

Таблица 2

Влияние температуры на скорость реакции, $b = 75\%$

t, °C	p_{H_2O}	C_4H_8	C_6H_6	$k \cdot 10^{-6}$
75	9,26	100	200	2,92
85	15,6	100	300	3,20
85	15,6	100	200	3,46
95	25,7	100	200	3,78
105	40	100	200	3,69
105	40	100	300	3,72
105	40	100	100	3,82

при всех температурах концентрация кислоты поддерживалась постоянной и была равна 75%. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, эффективная энергия активации близка к нулю. Напомним, что эта энергия активации занижена по сравнению с истинной.

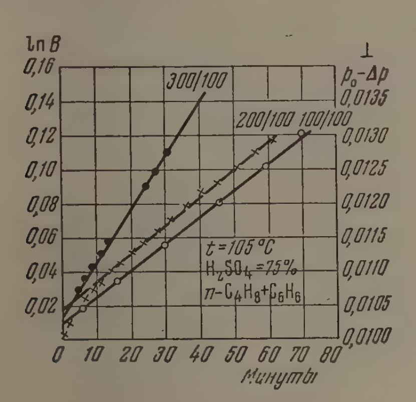


Рис. 2

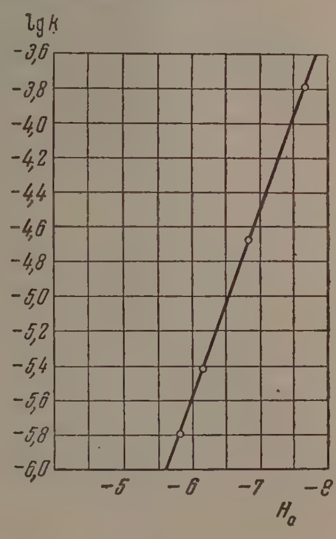


Рис. 3

Влияние концентрации кислоты. О большом значении изучения влияния концентрации кислоты на скорость реакции мы говорили в предыдущих сообщениях. Исходя из этого, сравнивалась функция кислотности с каталитической способностью кислот. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Как видно из приведенных данных, между логарифмом константы скорости и функцией кислотности существует линейная связь, которая выражается уравнением

$$\lg k_1 = 1{,}12\ H_0 - 11{,}72.$$

Таблица 3

Влияние концентрации кислоты на скорость реакции 105 °C

p_{H_2O}	b	H_0	C_4H_8	C_6H_6	k	k_1
6,98	85	—7,62	100	200	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,575 \cdot 10^{-4}$
17,6	80	—6,82	100	200	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
17,6	80	—6,82	100	200	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$
40	75	—6,16	100	200	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$
58	72,5	—5,80	100	200	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$

Это еще раз подтверждает, что функция кислотности действительно определяет каталитическую способность кислот и в гетерогенных реакциях.

ВЫВОДЫ

1. Измерены скорости алкилирования бензола н-бутиленами в присутствии серной кислоты.
2. Показано, что реакция протекает по закону обратимой бимолекулярной реакции.
3. Эффективная энергия активации реакции (при постоянной концентрации кислоты) близка к нулю.
4. Показано, что между логарифмом константы скорости и функцией кислотности существует линейная связь.

Среднеазиатский политехнический институт
Ташкент

Поступила
16.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Р. Рустамов, Н. М. Чирков, Журн. физ. химии, 29, 2113, 1955.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ НИХ СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Е. А. Столяров и О. М. Тодес

Никелевый скелетный катализатор разрабатывался А. А. Багом, Т. П. Егуповым, Д. Волокитиным [1, 2] и М. Ренеем [3]. Этот катализатор обладает рядом выдающихся свойств и изучался многими исследователями [3—6]. Скелетный никелевый катализатор имеет значительно большую активность, чем восстановленный никель. Поэтому природа его активности исследовалась весьма детально [7—13]. Достаточно полно изучались и другие свойства скелетного никелевого катализатора (состав и структура, процесс выщелачивания и т. д.).

Однако связь между условиями приготовления сплава никеля с алюминием, структурой сплава и качеством получаемого из сплава катализатора исследовалась мало. Между тем, ввиду существования целого ряда соединений никеля с алюминием, из которых далеко не все подходят для последующего приготовления катализаторов, и возможности образования всех этих соединений в процессе получения сплава, — изучение этого вопроса представляет интерес.

Известно, что никель с алюминием помимо твердых растворов дают следующие соединения [3, 14, 15].

$NiAl_5$	с	31,9%	никеля —	температура	плавления	640° С
$NiAl_3$	»	42,0%	»	»	»	1130°
$NiAl_2$	»	52,0%	»	»	»	1140°
Ni_2Al_3	»	58,9%	»			
$NiAl$	»	68,2%	»	»	»	1640°
Ni_3Al	»	86,5%	»	»	»	1370°

Из этих соединений только $NiAl_2$ выщелачивается полностью. $NiAl$ и Ni_3Al не выщелачиваются совершенно. Остальные соединения полностью не выщелачиваются [16—18].

При обычном методе получения сплава никеля с алюминием никель растворяют в расплавленном алюминии. Контролирование этого процесса затрудняется большим тепловым эффектом растворения никеля в алюминии. Наличие среди различных соединений никеля с алюминием таких, которые имеют очень высокую температуру плавления, в связи с трудностью проведения плавок строго определенным образом, приводит к получению неоднородных по своей структуре сплавов, различные составные части которых выщелачиваются по-разному (хотя бы суммарный состав сплава и отвечал, например, формуле $NiAl_2$). Этим, очевидно, объясняется различное количество остаточного алюминия в скелетном никелевом катализаторе, определяемое (при исчерпывающем выщелачивании) различными исследователями (от 1 до $\sim$ 20%).

Отсюда видно, что условия получения сплава никеля с алюминием имеют вполне определенное значение для свойств приготовляемого из него скелетного катализатора. От условий приготовления сплава будет зависеть количество используемого в нем каталитически активного никеля и содержание алюминия в скелетном катализаторе.

Хорошим методом изучения структуры сплавов никеля и алюминия

может служить исследование шлифов сплавов при помощи металлмикроскопа.

При протравливании шлифов щелочью такое изучение дает представление об отношении различных составных частей сплава к выщелачиванию, т. е. о неоднородности сплава именно с интересующей нас точки зрения. Впервые такой способ изучения сплавов никеля с алюминием был применен Н. В. Венгеровой и Е. А. Гастевой [19]. Исследуя шлифы сплавов, полученных по общеизвестным и описанным в литературе способам (сплавление в высокочастотной печи, в криптоловой, в платиновой — при начальной температуре расплавленного алюминия 900—1000° С), мы находим, что основной особенностью таких сплавов является их неоднородность.

Протравленные щелочью шлифы показывают наличие трех основных типов зерен в сплаве, отличающихся между собой по окраске от выделившегося при протравливании никеля.

Различная окраска зерен является прямым следствием разного отношения различных соединений никеля с алюминием к щелочи.

На основании этого признака основные типы зерен были идентифицированы нами следующим образом:

I тип или форма — блестящие неокрашенные зерна (не протравленные щелочью) — соединения с содержанием никеля от 68% и больше, т. е. $NiAl$ и Ni_3Al.

II тип или форма — темные зерна (хорошо протравленные щелочью) $NiAl_2$.

III тип или форма — сероватые зерна (слабо протравляемые щелочью) Ni_2Al_3, $NiAl_3$, $NiAl_5$, твердые растворы никеля в алюминии.

Характерные образцы шлифов приведены на рис. 1, 2 и 3.

Расположение зерен (первая форма окружена второй, и обе они — третьей) указывает на механизм образования сплава — растворение никеля в алюминии. Количественное соотношение форм зависит от условий приготовления сплава, от общего содержания никеля в сплаве.

Наличие в сплаве форм I и III приводит к увеличению содержания алюминия в скелетном никелевом катализаторе, так как не весь никель из сплава может быть переведен при выщелачивании в активную форму.

При изучении большого числа образцов сплавов, приготовленных вышеуказанным способом, было найдено, что от формы I можно избавиться только при значительном снижении содержания никеля в сплаве. На рис. 4 показан шлиф сплава с содержанием никеля ~20%. В этом сплаве формы I нет. Но такие сплавы мало пригодны для получения из них катализаторов. Изучение шлифов сплавов дает не только качественное представление об образце сплава, но в известной мере может служить и для приближенной оценки содержания никеля в сплаве (ср. рис. 1, 2, 3 и 4).

Рассматривая механизм образования сплава как растворение никеля в алюминии и возможность образования соединений никеля с алюминием, обладающих высокой температурой плавления, как основную причину получения неоднородных по структуре сплавов, мы пришли к выводу, что возможным условием приготовления более однородных сплавов может явиться проведение плавок при более высоких, чем обычно, температурах (выше температуры плавления $NiAl$) или при длительной выдержке сплава при меньшей температуре в нагретом состоянии.

При втором методе происходит значительное шлакообразование, получение же температур порядка 1700—1800° С в высокочастотной печи не представляет особого труда (зависит в основном от качества применяемых тиглей). Поэтому было проведено изучение условий приготовления сплава при температурах порядка 1800° С, чтобы установить, насколько это может способствовать получению более однородных сплавов.



Рис. 1. Шлиф 40% сплава, увеличение 188
Рис. 2. Шлиф 42% сплава, увеличение 188
Рис. 3. Шлиф 30% сплава, увеличение 188
Рис. 4. Шлиф 20% сплава, увеличение 188
Рис. 5. Шлиф 32% сплава, увеличение 360

Плавки проводились при различной начальной температуре расплавленного алюминия (от 1000 до 1500° С) с флюсами и без них, при начальном расплавлении никеля с последующим внесением алюминия, при различных условиях охлаждения сплава. Во всех образцах сплава исследовалась структура по шлифам, содержание никеля, содержание алюминия после исчерпывающего выщелачивания и активность катализаторов по гидрированию стирола в стандартных условиях [20].

Изучение шлифов образцов показало, что для сплавов с содержанием никеля ~30% действительно замечается улучшение структуры, полное или значительное исчезновение формы I. На рис. 5 показан шлиф одного из полученных таким путем сплавов с содержанием никеля в 32%. Для образцов с 50% содержанием никеля заметного улучшения структуры сплавов не обнаружено. Это означает, что в ~ 50% сплавах доля NiAl так велика, что времени плавки при 1700—1800° С около 30 мин. недостаточно для заметного ее уменьшения.

К сожалению, в высокочастотной печи при таких тампературах удлинить время проведения плавок нельзя из-за шлакообразования.

Определение содержания алюминия в катализаторах, приготовленных из этих образцов сплавов, также показывает, что в катализаторах из ~30% сплавов содержание алюминия значительно уменьшается по сравнению с катализаторами, получающимися из «обычных» сплавов. В катализаторах, полученных из ~50% сплавов, также наблюдается некоторое снижение содержания алюминия (табл. 1).

Таблица 1

Содержание алюминия в скелетном никелевом катализаторе

Характеристика сплава	Содержание никеля в сплаве, %	Содержание алюминия после исчерпывающего выщелачивания, %
«Обычные» сплавы	30—50	До 20—25
Сплавы, полученные при 1700—1800 °С	~50	10—15
	~30	1—5*

* Сюда же входит до 1% железа.

Изучение активности образцов катализатров из сплавов, полученных при 1800° С, дает следующие результаты, соответствующие неоднородности исходных сплавов (табл. 2).

Сплавы с ~30% никеля дают катализаторы, значительно более активные, по сравнению с катализаторами, приготовленным из «обычных» сплавов.

Сплавы с ~50% никеля дают катализаторы, активность которых, за некоторыми исключениями, не отличается от средней, найденной для катализаторов, приготовленных из «обычных» сплавов.

Сплавы, приготовленные обычным путем, т. е. при условии максимального разогрева не выше ~1500° С, дают катализаторы, активность которых примерно пропорциональна содержанию никеля в сплаве (при содержании никеля в сплаве в границах 30—50%). Активность таких сплавов при выражении ее количеством водорода, расходуемого в одну минуту на один грамм никеля в катализаторе, примерно одинакова.

Улучшение структуры 30% сплавов никеля с алюминием, приготовленных при повышенной температуре (~1800° С), дает заметное увеличение активности катализаторов, полученных из таких сплавов, для реакции гидрирования стирола.

Таблица 2

Сравнение активности скелетных никелевых катализаторов по гидрированию стирола. Гидрирование при 20°С; число встряхиваний 300 в мин. Катализатор готовился из 1,5 г сплава

Содержание никеля в сплаве, %	Метод приготовления сплава	Активность катализатора по расходу водорода в 1 мин. на 1 г никеля в катализаторе	Примечание	Содержание никеля в сплаве, %	Метод приготовления сплава	Активность катализатора по расходу водорода в 1 мин. на 1 г никеля в катализаторе	Примечание
46	Обычный	19,4	Методика гидрирования см. [20]	50	При т-ре ~1800°С	21,0	
46	»	18,6		49	То же	18,0	
46	»	17,7		34	»	42,0	
46	»	17,9		34	»	47,2	
31	»	20,0		34	»	47,0	
30	»	19,0		30	»	44,0	
48	При т-ре ~1800°С	18,0		32	»	45,0	
54	То же	20,0		30	»	49,0	
51	»	21,0		30	»	48,0	
50	»	22,0					

Этот факт проверен нами на большом числе опытов с различными образцами сплавов.

Повидимому, это увеличение активности связано с тем, что в 30% сплавах, полученных при повышенной температуре, заметно уменьшается количество трудно выщелачиваемых соединений никеля с алюминием.

Для улучшения же структуры 50% сплавов температура ~1800° С недостаточна, что, видимо, связано с медленностью растворения таких соединений никеля с алюминием, как NiAl и $NiAl_3$.

Различные условия охлаждения заметного влияния на структуру сплавов не оказывают.

У 50% сплавов, полученных при ~1800° С, наблюдалось весьма интересное свойство самопризвольного рассыпания сплавов при хранении. В зависимости от условий охлаждения и содержания никеля в сплаве (должно быть не ниже ~48%), некоторые образцы таких сплавов рассыпались в мелкий порошок уже через 10 суток, другие через месяц. Некоторые образцы сплавов, видимо, более неоднородные по структуре, рассыпались на частицы разной величины.

Из 22 образцов сплавов с содержанием никеля выше 48%, полученных при температуре ~1800° С, при хранении рассыпалось 18, из них семь до частиц различного размера. В литературе имеется единственное упоминание о подобном факте [21].

Таким образом, приготовление ~50% сплавов при температуре ~1800°С, хотя и не приводит к более однородной структуре сплавов, тем не менее может иметь практическое значение, приводя к образованию саморассыпающихся сплавов. Последнее обстоятельство облегчает дробление сплава при приготовлении катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. При сплавлении никеля с алюминием при температуре ~1800° С сплавы с содержанием никеля ~30% получаются более однородными по структуре. Катализаторы, приготовленные из таких сплавов, имеют предельно малое содержание алюминия и повышенную активность.

2. Сплавы с содержанием никеля ~50%, полученные при температуре ~1800° С, не отличаясь особо по структуре и другим свойствам от спла-

вов, получаемых при более низких температурах, приобретают способность к самопроизвольному рассыпанию при хранении.

3. Металлографический контроль (по шлифам, протравленным щелочью) может служить наиболее простым методом приближенной оценки качества сплава никеля с алюминием.

Государственный институт прикладной химии Ленинград

Поступила 12.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баг, Д. Волокитин и Т. П. Егупов, Сов. патент 23523, 1929.
2. А. А. Баг, Д. Волокитин и Т. П. Егупов, Маслоб. жиров. дело, № 4, 16, 1933.
3. M. Raney, Ind. Eng. Chem., 32, 119, 1940.
4. И. Б. Рапопорт, Журн. прикл. химии, 11, 1056, 1938.
5. С. Л. Лельчук и др., Усп. химии, 14, 185, 1945.
6. С. Л. Лельчук, ДАН, 56, 933, 1947.
7. Л. В. Писаржевский, Acta phys. chim. URSS, 6, 555, 1937.
8. И. Е. Ададуров, Журн. физ. химии, 2, 130, 1931.
9. А. Я. Ротинян, Б. В. Дроздов и Т. М. Коган, Журн. прикл. химии, 21, 810, 1948.
10. Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, ДАН, 55, 513, 1947.
11. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, ДАН, 74, 955, 1950.
12. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 659, 1950.
13. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, ДАН, 76, 551, 1951.
14. Справочник технич. энцикл., т. 2, стр. 165.
15. A. T. Bradley, A. Taylor, Proc. Roy. Soc., 159, 56, 1937.
16. А. А. Баг, Т. П. Егупов и Д. Волокитин, Пром. орг. хим., 2, 141, 1936.
17. G. M. Schawb, H. Zorn, Zs. phys. Chem., B 32, 169, 1936.
18. G. Rienäcker, Zs. anorg. allg. Chem., 227, 353, 1936.
19. Н. В. Вегнерова и Е. А. Гастева, Сб. «Вопросы гидрогенизации жиров», Л.—М., Пищепромиздат, 1937, стр. 100.
20. Е. А. Столяров и О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 26, 80, 1952.
21. П. С. Куинца, П. К. Арно, Химия и химическая технология, № 9, 5, 1952.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПУТЕМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ pH РАСТВОРА

К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев

Для расчета констант нестойкости комплексных частиц, адденды которых обладают кислотно-основными свойствами, очень часто применяют pH-метрические измерения. Как правило, определение pH в этих случаях проводят электрометрическими методами. Широкую известность, в частности, приобрели работы Бьеррума по изучению равновесий в растворах аммиакатов при помощи измерения pH со стеклянным электродом.

Мы воспользовались для этой цели описанным ранее [1] колориметрическим методом определения pH при помощи светофильтров. Этот метод по точности приближается к электрометрическим методам и имеет ряд преимуществ по сравнению с ними, в частности, при помощи колориметрического метода возможно точное определение pH в очень разбавленных небуферных растворах. Для таких растворов электрометрические методы часто неприменимы или очень неточны [2].

Индикаторные измерения pH мы использовали для определения константы нестойкости пирофосфатного комплекса кальция $CaP_2O_7^{2-}$, который нас интересовал в связи с энергетическими характеристиками ионов [3]. Известный интерес представляет устойчивость этого комплекса и для некоторых разделов биохимии. Имеющаяся в литературе величина константы нестойкости комплексного иона $CaP_2O_7^{2-}$ ($pK = 3{,}17$ или $3{,}47$) [4] нам представляется завышенной, так как при расчете этой величины авторы сделали ряд произвольных допущений.

При смешении растворов соли кальция и пирофосфата натрия имеет место взаимодействие:

$$Ca^{2+} + P_2O_7^{4-} \rightleftarrows CaP_2O_7^{2-}. \qquad (1)$$

За счет комплексообразования происходит уменьшение концентраций ионов кальция и пирофосфата. Если известны аналитические (исходные) концентрации ионов кальция и пирофосфата и равновесная концентрация пирофосфата, то можно рассчитать константу нестойкости образующегося комплексного иона.

Равновесие (1) при образовании пирофосфатного комплекса кальция в действительности осложнено равновесием гидролиза пирофосфат-иона:

$$P_2O_7^{4-} + HOH \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + OH^{-}. \qquad (2)$$

Равновесная концентрация гидролизующейся соли связана с pH раствора простейшим соотношением:

$$pH = 7 + {}^1/_2\, pK_4 + {}^1/_2 \lg c_{P_2O_7^{4-}}, \qquad (3)$$

где K_4 — четвертая константа диссоциации пирофосфорной кислоты ($pK_4 = -\lg K_4$); $c_{P_2O_7^{4-}}$ — равновесная концентрация пирофосфат-иона.

По ряду причин мы не сочли возможным воспользоваться соотношением (3) для расчета равновесной концентрации пирофосфат-иона. Для выполнения расчета по формуле (3) необходимо знать точное значе-

ние четвертой константы диссоциации пирофосфорной кислоты (литературные данные для этой величины противоречивы) и иметь возможность количественно оценивать влияние солевого эффекта на показания индикатора.

В связи с этим нами предварительно была построена калибровочная кривая зависимости pH раствора от концентрации пирофосфата натрия, причем pH измерялся по описанному нами методу [1] с соблюдением ряда специальных предосторожностей. При пользовании калибровочной кривой отпадают ошибки, связанные с неточностью определения константы диссоциации кислоты. Применение калибровочной кривой автоматически учитывает также ошибку, связанную с солевым эффектом. Ошибка из-за несовпадения pH индикатора и определяемого раствора здесь исключается, так как измерение pH при построении калибровочной кривой и при работе с интересующим раствором производится в одних и тех же условиях и с соблюдением одних и тех же предосторожностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При колориметрическом определении pH весьма существенное значение имеет содержание в растворе нейтральных солей (солевой эффект), влияние температуры, влияние веществ неэлектролитов (спиртовая ошибка) и ряд других факторов. Особое значение приобретает чистота применяемой в работе воды.

Мы применяли дважды перегнанную с содой и перманганатом воду; в некоторых случаях приходилось прибегать к тройной перегонке. Холодильник перегонной установки имел кварцевую трубку; приемник конденсата и вся применяемая в работе посуда были изготовлены из стекла марки «жаростойкое» или «пирекс». Полученная вода подвергалась двойному контролю. Сначала измерялась электропроводность воды из приемника после перегонки. Если ее электропроводность превышала $1 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$, вода направлялась на повторную перегонку. Вода с электропроводностью $1 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}$ и ниже помещалась в специальную колбу емкостью 1 л и кипятилась на электрической плитке в течение часа. Охлаждение воды производили в этой же колбе, закрытой пробкой на шлифе, которая была снабжена трубкой с натронной известью. В пробку была впаяна также стеклянная трубка с краном (сифон), при помощи которой можно было отбирать нужные количества воды, не открывая колбы. Это применялось для того, чтобы избежать по возможности соприкосновения воды с воздухом, всегда содержащим некоторое количество углекислого газа.

Приготовленной таким образом водой разбавляли 5,00 мл стандартного раствора пирофосфата натрия до 100 мл (конечная концентрация раствора $2{,}43 \cdot 10^{-5}$ *M*) и измеряли pH. Если величина pH была 8,57—8,60, вода использовалась для работы; в противном случае ее не применяли. Кипячение воды, приготовление и разбавление растворов и определение pH производились в специальной комнате, где никаких других работ не велось.

Все измерения проводились нами при температуре (19 ± 1)°C.

Применяемый в данной работе индикатор тимол синий с изменением температуры от 18 до 100°C изменяет интервал перехода на 0,4 единицы pH [2]; небольшие температурные изменения (1—2°) практически не отразятся на этой характеристике индикатора. В наших условиях необходимость термостатирования растворов (хотя и грубого) была вызвана не столько опасениями за постоянство интервала перехода индикатора, сколько стремлением избежать возможных колебаний в величине pH за счет изменения с температурой константы диссоциации воды.

Тимол синий имеет сравнительно небольшую солевую ошибку — в 0,5 *M* растворе соли она равна 0,17 ед. pH [2]. Во избежание ошибок, связанных с солевым эффектом, мы все измерения проводили в воде с постоянной концентрацией нитрата калия, равной 0,02 *M*. Определенный объем раствора нитрата калия известной концентрации вводился в воду перед кипячением (обычно 10 мл 2,0 *M* раствора KNO_3). Построение калибровочной кривой и вся дальнейшая работа проводились с растворами, содержащими указанное количество нитрата калия. Эта концентрация KNO_3 намного превышала концентрацию $Ca(NO_3)_2$ и $Na_4P_2O_7$ в растворе (см. табл. 1 и 2), поэтому изменение концентрации ионов кальция и пирофосфата от опыта к опыту практически не вызывало добавочного солевого эффекта.

Влияние спиртовой ошибки мы устранили, выбрав способ приготовления индикатора с использованием минимального количества спирта — основная часть индикатора растворялась при этом в щелочи.

При индикаторном определении pH в очень разбавленных растворах возникают дополнительные трудности. В этом случае начинает играть роль концентрация ионов H^+ и OH^-, обусловленная присутствием в растворе собственно индикатора.

Применяемый нами в работе индикатор тимол синий относится к группе сульфофталеинов. При приготовлении раствора индикатора, предназначенного для измерения

Таблица 1

pH растворов пирофосфата натрия

Концентрация $Na_4P_2O_7$ моль/л	$-\lg c_{Na_4P_2O_7}$	pH	pH среднее	Концентрация $Na_4P_2O_7$ моль/л	$-\lg c_{Na_4P_2O_7}$	pH	pH среднее
$8{,}10 \cdot 10^{-6}$	5,09	8,16 8,18 8,17	$8{,}17 \pm 0{,}01$	$7{,}60 \cdot 10^{-5}$	4,12	8,98 8,96 9,00	$8{,}98 \pm 0{,}02$
$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	4,92	8,32 8,35 8,35	$8{,}34 \pm 0{,}01$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	3,98	9,08 9,09 9,11	$9{,}09 \pm 0{,}02$
$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	4,75	8,44 8,45 8,43	$8{,}44 \pm 0{,}01$	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	3,84	9,22 9,25 9,23	$9{,}23 \pm 0{,}02$
$2{,}43 \cdot 10^{-5}$	4,62	8,58 8,58 8,59	$8{,}58 \pm 0{,}01$	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,70	9,31 9,34 9,35	$9{,}33 \pm 0{,}02$
$3{,}66 \cdot 10^{-5}$	4,44	8,71 8,71 8,73	$8{,}72 \pm 0{,}01$	$2{,}80 \cdot 10^{-4}$	3,55	9,43 9,43 9,44	$9{,}43 \pm 0{,}01$
$5{,}67 \cdot 10^{-5}$	4,25	8,87 8,87 8,88	$8{,}87 \pm 0{,}01$	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,40	9,54 9,54 9,55	$9{,}54 \pm 0{,}01$

Таблица 2

Константа нестойкости $CaP_2O_7^{2-}$

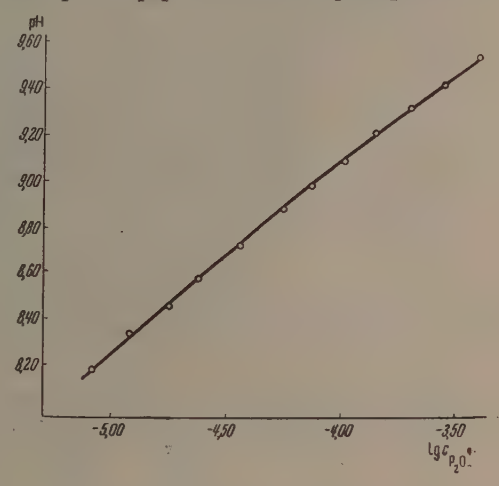
Исходные концентрации $\cdot 10^4$ моль/л		pH	Равновесные концентрации моль/л			$K_4 \cdot 10^5$
$Ca(NO_3)_2$	$Na_4P_2O_7$		$c_{Ca^{2+}} \cdot 10^4$	$c_{P_2O_7^{4-}} \cdot 10^5$	$c_{CaP_2O_7^{2-}} \cdot 10^4$	
2,21	0,81	8,03	1,46	0,47	0,75	0,9
2,21	1,22	8,24	1,09	0,83	1,12	0,8
2,21	1,62	8,49	0,78	1,59	1,43	0,9
2,21	3,97	9,29	—	15,80	2,19*	—
4,25	1,98	8,30	2,39	0,95	1,86	1,2
4,25	2,48	8,41	1,93	1,30	2,32	1,1
4,25	2,97	8,63	1,55	2,40	2,70	1,3
4,25	3,46	8,70	1,13	2,90	3,12	1,1
4,25	3,97	8,90	0,88	5,10	3,37	1,3
4,25	6,93	9,41	—	23,70	4,30*	—
4,25	8,90	9,57	—	43,10	4,22*	—
6,38	4,96	8,60	1,68	2,16	4,70	0,8
6,38	5,95	8,87	0,97	4,63	5,41	0,8
8,50	7,41	8,86	1,62	4,53	6,88	1,1

Средн. $K_{нест} = (1{,}0 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-5}$

* Концентрация комплекса равна исходной концентрации ионов кальция в пределах возможной ошибки.

pH в щелочной области, мы не могли не учитывать кислых свойств сульфогруппы, так как это могло вызвать большую ошибку в определении pH. Поэтому навеска индикатора нейтрализовалась стехиометрически рассчитанным количеством 0,01 *М* щелочи. Практически это проводилось растиранием навески индикатора в агатовой ступке с определенным объемом раствора щелочи. Из ступки нейтрализованный индикатор переносился в капельницу при помощи небольшого количества горячего этилового спирта (для растворения оставшегося количества индикатора), а затем воды. Применяемое количество спирта было таким, что в рабочем растворе индикатора после добавления воды его концентрация не превышала 5%. После этого в растворе индикатора устанавливалась величина pH. Мы пользовались во всех опытах одним и тем же раствором индикатора, pH которого был установлен примерно в середине интервала перехода. Установка pH индикаторного раствора проводилась методом «изменения числа капель» [5]. К раствору пирофосфата натрия концентрации $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ *М*, pH которого был около 8,6, добавлялось различное количество индикатора 2,4 и 6 капель, и после каждого раза измерялся pH раствора. Если с увеличением числа капель индикатора pH раствора пирофосфата натрия уменьшался, к индикаторному раствору добавлялось небольшое количество щелочи; если pH исследуемого раствора увеличивался,— добавлялось небольшое количество азотной кислоты. Установленный раствор индикатора не изменял pH раствора пирофосфата натрия при переменном количестве капель.

Для построения калибровочной кривой и дальнейшей работы по определению константы нестойкости был приготовлен раствор пирофосфата натрия концентрации 0,1004 *М*. Этот раствор разбавлялся примерно в 100 раз (до концентрации $8{,}10 \cdot 10^{-4}$ *М*) и использовался для построения калибровочной кривой. Определенный объем раствора пирофосфата натрия концентрации $8{,}10 \cdot 10^{-4}$ *М* из бюретки сливался в предварительно наполненную на $^3/_4$ своего объема мерную колбу на 100 мл, и раствор в колбе доводился водой до метки. Раствор в колбе перемешивался в течение 2 мин. (колба была закрыта пробкой на шлифе) и после этого измерялся pH. Контрольные опыты показали, что после минутного перемешивания pH раствора сохраняется постоянным (равновесие, повидимому, наступает мгновенно). Чистая кювета фотометра ФМ, высотой 1 см, два раза быстро ополаскивалась исследуемым раствором; в кювету вводились три капли раствора индикатора, после чего она вровень с краями наполнялась исследуемым раствором. Кювета закрывалась сухой крышкой, и на светофильтрах № 3, 4 и 8 фотометра ФМ (с эффективной длиной волны соответственно 619, 574 и 436 mμ) измерялась оптическая плотность раствора. Результаты измерения pH растворов пирофосфата натрия сведены в табл. 1. Каждое значение pH в таблице является средним из определений одного раствора при помощи двух пар светофильтров (№ 3 и 8 или 4 и 8). Для каждого приведенного в таблице измерения готовился отдельный раствор. Полученная калибровочная кривая приводится на рисунке.



Калибровочная кривая

Для работы по определению константы нестойкости пирофосфатного комплекса кальция были приготовлены растворы нитрата кальция и пирофосфата натрия, концентрация которых определялась обычными методами весового анализа и затем доводилась до желаемой величины путем последовательных разбавлений.

Определенный объем раствора нитрата кальция концентрации

$4{,}25 \cdot 10^{-3}$ *M* из бюретки сливался в мерную колбу на 100 мл, туда же вливалось некоторое количество воды, чтобы колба была заполнена примерно на $^3/_4$ своего объема. Из другой бюретки в эту же колбу вводился определенный объем титрованного раствора пирофосфата натрия. Колба наполнялась до метки водой, закрывалась стеклянной пробкой на шлифе, и раствор в колбе перемешивался в течение 2 мин. Контрольные опыты показали, что при увеличении времени перемешивания до нескольких часов pH раствора не меняется, если колбу в течение всего времени перемешивания держать закрытой. После этого определяли pH по той же методике, что и при построении калибровочной кривой.

Полученные данные сведены в табл. 2. Здесь указаны средние значения pH, полученные из 2—3 опытов; определения pH в каждом опыте производились с двумя парами светофильтров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сущность определения константы нестойкости в данном случае сводится к определению равновесной концентрации пирофосфат-иона по измеренному pH раствора, причем исходные концентрации нитрата кальция и пирофосфата натрия в этом растворе известны.

Учитывая одновременное протекание в растворе процессов комплексообразования (1) и гидролиза (2), можно написать:

$$c^0_{P_2O_7^{4-}} = c_{CaP_2O_7^{2-}} + c_{P_2O_7^{4-}} + c_{HP_2O_7^{3-}}, \qquad (4)$$

где $c^0_{P_2O_7^{4-}}$ — исходная концентрация пирофосфата натрия. Калибровочная кривая дает возможность определить сумму концентраций

$$c_{P_2O_7^{4-}} + c_{HP_2O_7^{3-}} = c^{своб}_{P_2O_7^{4-}}, \qquad (5)$$

т. е. концентрацию пирофосфата, не связанного в комплекс. Принимая во внимание, что по уравнению гидролиза (2)

$$c_{HP_2O_7^{3-}} = c_{OH^-}. \qquad (6)$$

можно найти равновесную концентрацию пирофосфата $c_{P_2O_7^{4-}}$

$$c_{P_2O_7^{4-}} = c^{своб}_{P_2O_7^{4-}} - c_{OH^-}. \qquad (7)$$

Тогда равновесная концентрация комплекса $CaP_2O_7^{-2}$

$$c_{CaP_2O_7^{2-}} = c^0_{P_2O_7^{4-}} - c^{своб}_{P_2O_7^{4-}} \qquad (8)$$

и равновесная концентрация не связанных в комплекс ионов Ca^{2+}

$$c_{Ca^{2+}} = c^0_{Ca^{2+}} - c_{CaP_2O_7^{2-}}, \qquad (9)$$

где $c^0_{Ca^{2+}}$ — исходная концентрация нитрата кальция.

Вычислив равновесные концентрации всех участников реакции, передаваемой уравнением (1), можно рассчитать константу нестойкости пирофосфатного комплекса кальция

$$K = \frac{[Ca^{2+}][P_2O_7^{4-}]}{[CaP_2O_7^{2-}]}. \qquad (10)$$

При помощи калибровочной кривой по измеренному pH раствора находили концентрацию несвязанного в комплекс пирофосфата ($c^{своб}_{P_2O_7^{4-}}$) и по формулам

(7), (8) и (9) рассчитывались равновесные концентрации ионов. Константа нестойкости комплекса рассчитывалась по выражению (10). Приводимое в табл. 2 отклонение величины константы нестойкости вычислялось путем элементарной статистической обработки полученных результатов по формуле:

$$a \pm \frac{2\sigma}{\sqrt{n}},$$

где σ — среднеквадратичное отклонение; n — число измерений.

Найденная нами величина константы нестойкости пирофосфатного комплекса кальция ($pK_{CaP_2O_7^{2-}} = 5{,}00 \pm 0{,}10$) существенно отличается от имеющихся литературных данных ($pK = 3{,}17$ или $3{,}47$) [4]. При расчете этой величины указанные авторы сделали ряд произвольных допущений, в частности исходную концентрацию адденда приняли за равновесную. Это и некоторые другие допущения и привели, повидимому, к расхождениям в величине константы нестойкости. В связи с этим полученную нами величину мы считаем более достоверной.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика колориметрического определения pH в очень разбавленных растворах пирофосфата натрия.
2. Проведено измерение pH нескольких серий растворов, содержащих нитрат кальция и пирофосфат натрия. На основании полученных данных рассчитана константа нестойкости пирофосфатного комплекса кальция $CaP_2O_7^{2-}$.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
14.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев, Заводская лаборатория, 19, 1139, 1953.
2. Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
3. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, 24, 1489, 1954.
4. R. Gosselin a. E. Goghlan, Archives of Biochem. a. Biophys., 45, 301, 1953.
5. W. Pierre a. G. Fudge, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1254, 1928.

К ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. II

Б. И. Степанов

В предыдущей статье [1] были рассмотрены вопросы зависимости окраски органических соединений от протяженности системы сопряженных связей и наличия электронодонорных и электронофильных заместителей, а также влияния на цвет соединений ионизации молекул. Ниже обсуждается действие факторов, ослабляющих поляризующее влияние электронодонорных и электронофильных заместителей, значение плоскостности молекул и влияние комплексообразования с металлами на окраску органических соединений.

«УКОРОЧЕНИЕ» СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЫ

Ранее [1] отмечалось значение относительной легкости, с которой происходит смещение π-электронов по цепочке сопряженных двойных связей при взаимодействии со световым потоком, для положения и величины максимума поглощения (т. е. для глубины и интенсивности окраски). Появление постоянного, эффективного положительного или отрицательного заряда в результате ионизации вызывает настолько сильное постоянное (не зависящее от действия света) смещение π-электронов по цепи сопряжения в обычном, стационарном состоянии молекулы, что дальнейшее смещение их при взаимодействии со световым потоком тормозится притяжением со стороны атомных ядер в наименьшей степени и положение максимума поглощения определяется почти исключительно длиной цепочки сопряженных двойных связей между электронодонорным и электронофильным заместителями. Так, у цианиновых красителей общей формулы:

$$\text{S} \quad \text{C}{=}\text{CH}{-}(\text{CH}{=}\text{CH})_n{-}\text{C} \quad \text{S}$$
$$\ddot{\text{N}}{-}C_2H_5 \qquad \overset{+}{\text{N}}{-}C_2H_5$$

удлинение цепи сопряжения сопровождается систематическим сдвигом максимума поглощения в длинноволновую область [2] (табл. 1).

Таблица 1

n	Общее число сопряженных двойных связей	$\lambda_{макс}$ (mμ)
0	2	422
1	3	558
2	4	650
3	5	762
4	6	890
5	7	990

Присоединение к системе сопряженных связей дополнительного электронодонорного заместителя между уже имеющимся и электронофильным оказывает очень сильное влияние на поглощение света. Появление новой пары подвижных неподеленных электронов на более близком расстоянии от электронофильного заместителя резко уменьшает постоянное (не зависящее от действия света) смещение электронов на участке между старым и новым электронодонорными заместителями. По своему действию это равносильно укорочению цепи сопряжения и приводит соответственно к сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область спектра, т. е. к повышению окраски. Так, введение аминогруппы к центральному атому углерода гидрола Михлера ($\lambda_{макс} = 603{,}5$ mμ [3]) повышает цвет от синего до желтого (краситель аурамин, $\lambda_{макс} = 420$ mμ [4]):

Гидрол Михлера (синий) Аурамин (желтый)

В данном случае новая аминогруппа парализует имеющуюся в гидроле Михлера цепь сопряжения на участке между диметиламиногруппой и центральным атомом углерода, т. е. оказывает действие, эквивалентное сокращению сопряженной системы на два звена. Ацетилирование аминогруппы аурамина резко уменьшает подвижность неподеленной пары электронов атома азота, почти сводя на-нет электронодонорные свойства аминогруппы. В результате цепь сопряжения восстанавливается почти до такого же состояния, как и у незамещенного гидрола Михлера; соответственно окраска вновь углубляется до фиолетово-синей ($\lambda_{макс} = 585$ mμ [3]:

Ацетилаурамин
(фиолетово-синий)

Подобное же действие оказывает введение в молекулу нового атома с неподеленными парами электронов в виде мостика между кольцами, несущими электронодонорный и электронофильный заместители. В зависимости от степени подвижности неподеленных электронов мостичного атома происходит больший или меньший сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область, так как появление этих электронов, парализуя сопряженную систему на участке между мостичным атомом и старым электронодонорным заместителем, оказывает действие, равносильное укорочению цепи сопряжения, ответственной за поглощение света. Это имеет место, например, в красителях, отличающихся от гидрола Михлера наличием мостиков из атомов азота и кислорода между бензольными кольцами в о, о'-положении к центральному атому углерода:

Оранжевый Пурпурный

Появление новых электронодонорных заместителей на более близком расстоянии от электронофильного, чем прежний (два звена сопряженной системы вместо пяти у гидрола Михлера), приводит к повышению окраски соответственно до оранжевой (акридиновый оранжевый 2 Г, $\lambda_{макс} = 488$ mμ [5]) и пурпурной (пиронин, $\lambda_{макс} = 550{,}5$ mμ [6]). Более сильное повышающее цвет действие атома азота по сравнению с кислородом является следствием большей подвижности неподеленных электронов первого атома (т. е. его более сильными электронодонорными свойствами).

Совершенно аналогичная картина наблюдается при введении мостика из атомов кислорода и азота в молекулу красителя малахитовый зеленый ($\lambda_{макс} = 621$ mμ [7])

$(CH_3)_2\ddot{N}$ … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $(CH_3)_2\ddot{N}$ … $\ddot{O}$ … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $(CH_3)_2\ddot{N}$ … $\ddot{N}H$ … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$

Малахитовый зеленый Розамин (красный) Акридиновый оранжевый Р

Первый повышает цвет до красного (розамин [8]), второй до оранжевого (акридиновый оранжевый Р [9]). Подобное же «укорачивающее» сопряженную систему действие оказывает введение мостичных атомов с неподеленными парами электронов и в ряду ариламиновых (хинониминовых) красителей (табл. 2).

Таблица 2

Красители	Цвет	$\lambda_{макс}$ (mμ)
$(CH_3)_2\ddot{N}$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$	Зеленый [7,10]	726
$(CH_3)_2\ddot{N}$ … $\ddot{S}$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$	Голубой [7]	657
$(CH_3)_2\ddot{N}$ … $\ddot{O}$ … N … $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2$, CH_3	Голубой [7]	661
$H_2\ddot{N}$ … $\ddot{N}H_2$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$, CH_3	Голубой [11]	
$H_2\ddot{N}$ … $\ddot{N}H$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$, CH_3	Пурпурный [7]	533
$H_2\ddot{N}$ … $\ddot{S}$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$, CH_3	Голубой [7]	640
$H_2\ddot{N}$ … $\ddot{O}$ … N … $\overset{+}{N}(CH_3)_2$, CH_3	Голубой [12]	631,8

Парализующее, хотя в меньшей степени, действие на сопряженную систему оказывает также введение в молекулы красителей типа малахито-

вого зеленого, нового электронодонорного заместителя, в третье бензольное кольцо:

Здесь расстояния между электронофильным заместителем, с одной стороны и обоими электронодонорными — с другой, равны. Однако включение новой пары подвижных неподеленных электронов, притягиваемых тем же электронофильным заместителем, уменьшает смещение электронов во всей первоначальной цепи сопряжения, что производит такое же действие, как укорочение этой цепи: максимум поглощения переходит в коротковолновую область. Действительно, у малахитового зеленого $\lambda_{макс} = 621$ mμ [7], у нового соединения $\lambda_{макс} = 591$ mμ [13]; этому соответствует повышение окраски от зеленой до фиолетовой (краситель кристаллический фиолетовый). Стоит, однако, уничтожить электронодонорные свойства новой диметиламиногруппы, как первоначальная цепь сопряжения восстанавливается со всеми вытекающими отсюда последствиями. Это может быть достигнуто присоединением протона или метильной группы; в обоих случаях цвет снова углубляется до зеленого ($\lambda_{макс}$ двухзарядного катиона кристаллического фиолетового 630 mμ [14], метилового зеленого 636 mμ [7]):

Двухзарядный катион кристаллического фиолетового (зеленый)

Метиловый зеленый

Изложенные данные обосновывают четвертое положение теории цветности органических соединений: любые изменения в молекуле органического соединения (введение новых заместителей, замыкание новых колец и т. п.), уменьшающие постоянное (т. е. не зависящее от действия света) смещение электронов в системе сопряженных двойных связей между электронодонорным и электронофильным заместителями или в какой-либо ее части, сопровождаются сдвигом поглощения в коротковолновую область спектра, т. е. повышением окраски.

ПЛОСКОСТНОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

В предыдущих разделах при обсуждении факторов, влияющих на поглощение света органическими веществами, молчаливо предполагалось, что смещение π-электронов во всех случаях происходит беспрепятственно

вдоль всей цепочки. В действительности это не совсем так. Как указывалось ранее [1], двойные облака π-электронов симметричны относительно осей, перпендикулярных линии, соединяющей центры атомов (т. е. линии σ-связи), а в ароматических соединениях — относительно осей, перпендикулярных плоскости кольца. При возникновении двойной связи облака π-электронов соседних атомов перекрываются, причем наибольшее перекрывание имеет место при параллельном расположении их осей симметрии, что возможно лишь при строго плоскостном строении молекулы. Всякое искажение плоскостности молекулы нарушает параллельность осей симметрии электронных облаков и уменьшает степень их взаимного перекрывания. Тем самым нарушается полнота их взаимодействия, в том числе и возможность беспрепятственного смещения электронов по цепочке сопряженных двойных связей.

При повороте осей симметрии облаков π-электронов соседних атомов на 90° по отношению друг к другу взаимодействие π-электронов полностью прекращается, что означает фактический разрыв в этом месте цепочки сопряженных двойных связей. Однако и меньшее нарушение плоскостного строения, не приводящее к полному прекращению взаимодействия соседних π-электронов и полному разобщению участков цепи сопряжения, лежащих по обе стороны от места нарушения параллельности осей симметрии электронных облаков, сказывается на поглощении света: максимум поглощения сдвигается в сторону более коротких волн.

Наиболее часто нарушение плоскостного строения происходит вследствие свободного вращения отдельных частей молекулы вокруг линии одиночной связи (σ-связи). Так, в молекуле 9,10-дигидрофенантрена, в отличие от бифенила, нет возможности для свободного вращения одного бензольного кольца относительно другого вокруг соединяющей их линии σ-связи (дифенильной связи):

$CH_2 — CH_2$

9,10-дигидрофенантрен

бифенил

По этой причине первый поглощает в области больших длин волн ($\lambda_{макс} = 267$ mμ [15]), чем второй ($\lambda_{макс} = 251,5$ mμ [16]). Молекула перилена имеет плоскостное строение; вследствие этого все

перилен (желтый)

динафтил (бесцветный)

π-электроны молекулы беспрепятственно взаимодействуют друг с другом, а так как число их велико, — перилен поглощает в видимой части спектра: он имеет желтую окраску ($\lambda_{макс} = 432$ mμ [17]). Разрыв одной из центральных связей, превращающий перилен в динафтил, создает возможность свободного вращения вокруг одиночной связи, соединяющей два нафталиновых ядра. Нарушение плоскостного строения молекулы приводит к разобщению π-электронных систем двух ее половинок, вследствие чего максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область: динафтил бесцветен.

Нарушением плоскостного строения вследствие вращения отдельных частей молекулы вокруг линий простых связей можно объяснить бесцветность бензофенона, в то время как флуоренон имеет оранжевую окраску:

бензофенон (бесцветный) флуоренон (оранжевый)

бесцветность тетрафенилэтилена, в отличие от дибифениленэтена — вещества красного цвета:

тетрафенилэтилен (бесцветный) дибифениленэтен (красный) и другие.

Нарушение плоскостности молекул вследствие свободного вращения в большинстве случаев, повидимому, не достигает такой степени, когда наступает полное разобщение отдельных частей сопряженной системы. Это следует из данных о поглощении света п-полифенилами. Если бы вращение вокруг связей, соединяющих бензольные кольца

полностью прерывало сопряжение π-электронных систем отдельных колец, то, очевидно, не имел бы места сдвиг максимума поглощения при включении в молекулу новых колец, наблюдающийся в действительности [16]. Однако весьма значительное разобщение здесь налицо: это видно из сравнения данных о поглощении света п-полифенилами [16] и конденсированными ароматическими углеводородами, имеющими плоское строение [18] (табл. 3).

Таблица 3

Конденсированные ароматические углеводороды			п-Полифенилы с тем же числом колец		
Название	$\lambda_{макс}$ (mμ)	Смещение (mμ)	Название	$\lambda_{макс}$ (mμ)	Смещение (mμ)
Нафталин	275		Бифенил	251,5	
		95			28,5
Антрацен	370		Терфенил	280	
		90			20
Нафтацен	460		Кватерфенил	300	
		120			10
Пентацен	580		Квинквифенил	310	

Несмотря на то что в ряду конденсированных соединений каждое новое кольцо вносит две дополнительные двойные связи, а в ряду п-полифенилов — три, смещение $\lambda_{макс}$ в длинноволновую область в первом случае во много раз сильнее. При этом в ряду полифенилов увеличение молекулы сопровождается уменьшением смещения на каждое новое кольцо, так как удлинение цепочки связанных в п-положении бензольных колец усиливает тенденцию к закручиванию молекулы вдоль ее продольной оси, что приводит к большему разобщению π-электронных систем ее отдельных частей.

Частичное разобщение отдельных участков цепочки сопряженных двойных связей, вследствие нарушения плоскостности молекулы в результате свободного вращения вокруг одиночной связи, оказывает существенное влияние на окраску органических соединений. Так, азокраситель, содержащий в молекуле четыре бензольных кольца и две азогруппы:

COOH COOH
HO — — N — N — — — N = N — — OH

желтый

по цвету почти не отличается от более простого азокрасителя:

COOH
HO— — N = N —

желтый

в молекуле которого имеются всего два бензольных кольца и одна азогруппа: оба они желтые. Между тем, цепь сопряжения в молекуле первого красителя формально вдвое больше, чем у второго. Аналогично цвет азокрасителя (красный):

NH_2 NH_2
— N = N — — — N = N —
SO_3H SO_3H

красный

не настолько глубже цвета более простого красителя (оранжево-красный):

NH_2
— N = N —
SO_3H

оранжево-красный

как этого можно было бы ожидать, учитывая что в молекуле первого сопряженная система формально вдвое больше. Очевидно, вследствие вращения вокруг дифенильной связи половинки молекул, находящиеся по обе стороны от нее, лежат в разных плоскостях, что в значительной степени нарушает взаимодействие π-электронов обеих половинок. В результате каждая из них по отношению к свету ведет себя в значительной степени как самостоятельная, изолированная молекула.

Действительно, несимметричный азокраситель, составленный из половинок, соответствующих приведенным выше желтому и красному красителям:

COOH NH_2
HO — — N = N — — — N = N —
SO_3H

оранжевый

имеет оранжевую окраску, т. е. по отношению к свету ведет себя так, как если бы он являлся смесью желтого и красного. Еще разительнее это прослеживается на примере азокрасителя, половинки которого соответствуют желтому и темносинему (сине-черному) красителям:

HO — C_6H_4 — N = N — C_6H_5

желтый

C_6H_5 — N = N — (OH, NH_2, HO_3S, SO_3H) — N = N — C_6H_4 — NO_2

темносиний (сине-черный)

и который обладает зеленой окраской, приблизительно соответствующей цвету смеси желтого и синего:

HO — C_6H_4 — N = N — C_6H_4 — C_6H_4 — N =

= N — (OH, NH_2, HO_3S, SO_3H) — N = N — C_6H_4 — NO_2

зеленый

Однако во всех этих случаях цепь сопряжения хотя в значительной степени и нарушена в месте дифенильной связи, но полностью не прервана. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что красители с дифенильной связью поглощают в области несколько более длинных волн, чем соответствующие половинки. Например, моноазокраситель:

(OH, SO_3H) — N = N — (OCH_3)

пурпурный

имеет $\lambda_{макс} = 549$ mμ [19], а соответствующий ему дисазокраситель:

(OH, SO_3H) — N = N — (OCH_3) — (OCH_3) — N = N — (OH, SO_3H)

фиолетовый

имеет $\lambda_{макс} = 569$ mμ [20].

Устранение тем или иным способом возможности свободного вращения вокруг одиночной связи восстанавливает нарушенное плоскостное

строение молекулы и ликвидирует частичное разобщение π-электронной системы. Результатом этого является значительное углубление цвета. Это видно на примере двух красителей, отличающихся тем, что в первом возможно свободное вращение вокруг дифенильной связи:

коричневато-красный

а во втором связь обоих колец с группой SO_2 делает свободное вращение невозможным:

синий

В отличие от первого соединения, молекулы второго имеют плоскостное строение. В результате второй краситель имеет синюю окраску [21], в то время как первый — коричневато-красную [22].

В молекулах соединений, у которых к ароматическому кольцу присоединены атомы, обладающие неподеленными парами электронов, свободное вращение вокруг связи с таким атомом затруднено вследствие взаимодействия этой пары электронов с π-электронами кольца. Поэтому, в частности, молекулы, в которых все ароматические кольца (при не слишком большом их числе) соединены друг с другом азогруппами

$$Ar - N = N - Ar' - N = N - Ar'',$$

имеют плоскостное строение. Здесь нарушения взаимодействия отдельных частей сопряженной системы нет, и это находит свое отражение в поглощении света.

Так, дисазокраситель:

оранжевый

имеет оранжевую окраску, т. е. более глубокую, чем уже упоминавшийся краситель:

желтый

который обладает желтым цветом, несмотря на то, что в молекуле его на одно бензольное кольцо больше. В первом случае молекула имеет плоскостное строение и единую, ненарушенную π-электронную систему; во втором — π-электронная система частично разобщена нарушением плоскостности, вследствие вращения отдельных частей молекулы вокруг дифенильной связи.

При очень большом числе ароматических колец, связанных азогруппами, тенденция к закручиванию молекулы вдоль ее продольной оси на-

чинает превалировать над силами взаимодействия неподеленных пар электронов атомов азота с π-электронами колец и плоскостность молекулы нарушается. Этим объясняется наблюдаемое повышение цвета полиазокрасителей при увеличении числа азогрупп и ароматических колец сверх некоторого определенного предела [23].

Плоскостное строение и связанная с ним возможность свободного смещения электронов могут быть частично или полностью нарушены вследствие пространственных затруднений, вызванных скоплением в некоторых местах молекулы значительных по размерам заместителей. Это имеет место, например, в молекуле бимезитила:

у которого четыре метильные группы в о-положении к дифенильной связи выводят бензольные кольца из одной плоскости настолько, что взаимодействие их π-электронов полностью прерывается. В результате максимум поглощения бимезитила совпадает с максимумом поглощения мезитилена [24]:

Метильная группа в о-положении к диметиламиногруппе в молекуле красителя

создает пространственные затруднения, выводящие диметиламиногруппу из плоскости ароматического кольца. Вследствие этого неподеленные электроны атома азота диметиламиногруппы не могут в полной мере взаимодействовать с π-электронами кольца, и максимум поглощения красителя ($\lambda_{макс} = 440$ mμ) сдвинут на 30 mμ в коротковолновую область по сравнению с красителем без орто-расположенной метильной группы ($\lambda_{макс} = 470$ mμ):

Одновременно понижается и интенсивность поглощения (приблизительно в 1,5 раза [25]).

То же имеет место при введении мезитиламиногруппы вместо п-толиламиногруппы в положение 1,4 молекулы антрахинона; наличие двух близко расположенных метильных групп выводит мезитиламиногруппы из плоскости антрахинонового кольца, затрудняя взаимодействие π-электронов последнего с неподеленными электронами атомов азота. В результате

цвет красителя повышается от зеленого до синего:

зеленый синий

Особенно отчетливо значение пространственных затруднений для сопряжения неподеленных электронов атома азота с π-электронными системами молекул красителей видно на примере [25] полиметинового красителя:

имеющего $\lambda_{макс} = 594$ mμ. Метилирование аминогрупп этого красителя

вместо ожидаемого углубления цвета (электронодонорные свойства диметиламиногруппы сильнее, чем у незамещенной аминогруппы) сопровождается повышением цвета ($\lambda_{макс} = 575$ mμ), так как вследствие возникающих пространственных затруднений диметиламиногруппы выходят из плоскости бензольных колец и взаимодействие неподеленных пар электронов атомов азота с π-электронами бензольных колец нарушается. Стоит, однако, устранить пространственные затруднения, удалив метильные группы из о-положения к диметиламиногруппам, и окраска снова углубится: краситель без метильных групп имеет плоскостное строение и соответственно $\lambda_{макс} = 608$ mμ:

Теперь уже полностью проявляются и более сильные электронодонорные свойства диметиламиногруппы.

Нарушением плоскостного строения вследствие пространственных затруднений объясняется также повышение цвета триарилметановых красителей при введении заместителей в о-положение к центральному атому углерода. Так, введение атома хлора, сульфогруппы или метильной группы в молекулу малахитового зеленого в о-положение третьего бензольного ядра повышает цвет красителя до голубого [26, 27] или бирюзового [28]:

зеленый

голубой

голубой

бирюзовый

так как это кольцо вследствие возникших пространственных затруднений выходит из плоскости остальных колец и взаимодействие его π-электронов с остальной π-электронной системой молекулы затрудняется.

Известны, однако, случаи, когда пространственные затруднения сопровождаются не повышением, а углублением цвета. Например [25], введение метильного остатка в метиновую группу 3,3′-диэтилтиацианина ($\lambda_{макс} = 425$ mμ) сдвигает максимум поглощения на 55 mμ в длинноволновую область — у замещенного красителя $\lambda_{макс} = 480$ mμ:

$\lambda_{макс} = 425$ mμ

$\lambda_{макс} = 480$ mμ

Одновременно почти вдвое уменьшается интенсивность поглощения.

Подобное действие заместителей, обладающих значительными размерами, можно, как нам кажется, объяснить искажением углов между направлениями связей атомов без нарушения плоскостного строения молекулы. Возникающее в молекуле вследствие искажения углов между свя-

зями напряженное состояние приближает уровень энергии ее в стационарном состоянии к уровню энергии возбужденного состояния, т. е. приводит к уменьшению энергии возбуждения, что и является причиной углубления окраски. В то же время искажение нормальных валентных углов должно затруднять смещение π-электронов по цепочке сопряженных связей, что должно сопровождаться уменьшением интенсивности поглощения, как это и наблюдается в действительности.

Приведенное толкование устраняет противоречие в объяснении [25] влияния пространственных затруднений на цветность органических соединений, заключающееся в том, что одной и той же причине (нарушению плоскостности) приписывается прямо противоположное действие (повышение цвета в одних случаях, углубление — в других).

Из сказанного вытекает пятое положение теории цветности органических соединений: беспрепятственное взаимодействие π-электронов в сопряженных системах возможно лишь при условии плоскостного строения молекулы; нарушение плоскостности молекулы приводит к частичному или полному разобщению отдельных участков цепи сопряжения, что сопровождается сдвигом максимума поглощения в коротковолновую область спектра (т. е. повышением окраски) и уменьшением интенсивности поглощения.

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Поскольку поглощение света органическими соединениями зависит от перехода в возбужденное состояние электронов, участвующих в процессах смещения в системах сопряженных связей, всякое изменение в молекуле, затрагивающее эти электроны, отражается на окраске. Это имеет место, в частности, при некоторых процессах образования внутрикомплексных соединений с металлами.

В молекуле внутрикомплексного соединения атом металла входит в устойчивый пяти- или шестичленный цикл, будучи связан, по крайней мере, с двумя различными атомами, причем хотя бы с одним из них за счет принадлежавшей ему неподеленной пары электронов (т. е. так называемой координационной связью). Так, внутрикомплексное соединение 1-нитрозо-2-нафтола

N=Ö: ÖH → N=Ö Ö M или N—ÖH Ö: → N—Ö Ö M

образуется таким образом, что атом металла M связывается с одним кислородным атомом, замещая стоящий при нем атом водорода, а со вторым кислородным атомом — за счет одной из имеющихся у него неподеленных пар электронов. При этом электронная оболочка первого атома кислорода существенного изменения не претерпевает, так как обе принадлежащие ему пары неподеленных электронов остаются свободными; напротив, состояние электронной оболочки второго кислородного атома существенно меняется, поскольку за счет одной из двух принадлежавших ему пар неподеленных электронов образуется связь с атомом металла. А так как этот атом кислорода входит в систему сопряженных связей и принадлежащие ему неподеленные электроны участвуют в процессах смещения, ответственных за поглощение света,— комплексообразование сопровождается резким углублением окраски.

Возникающая окраска зависит от природы металла-комплексообразователя, поскольку последний включается в сопряженную систему, оказывая на нее воздействие как своей электронной оболочкой, так и зарядом

ядра. В частности, при образовании внутрикомплексного соединения с железом, цвет 1-нитрозо-2-нафтола от оранжево-желтого углубляется до зеленого, а с хромом — до коричневого.

Значительным углублением окраски сопровождается образование внутрикомплексных соединений ализарина — от желтого до красного с алюминием, коричневого — с хромом, фиолетового — с железом. Здесь также комплексообразование изменяет электронную оболочку атома

кислорода, входящего в сопряженную систему, что и является причиной углубления окраски.

При образовании внутрикомплексных соединений o,o′-диоксиазокрасителей и o,o′-аминооксиазокрасителей в комплексообразовании участвуют своими неподеленными парами электронов атомы азота азогруппы:

Поскольку эти атомы входят в сопряженную систему красителя, изменение их электронных оболочек приводит к изменению цвета. В частности, цвет изображенного выше красителя от коричневато-красного углубляется до синевато-черного в результате комплексообразования с хромом.

Углублением цвета сопровождается и комплексообразование триарилметановых красителей — производных о-крезотиновой кислоты, поскольку оно изменяет электронную оболочку атомов, входящих в систему сопряженных связей, ответственную за поглощение света в видимой части спектра. Так, красный цвет красителя:

красный голубой

углубляется до голубого в результате обработки солями хрома.

Если же образование внутрикомплексного соединения существенно не изменяет электронной оболочки атомов, входящих в систему сопряженных связей, т. е. происходит не за счет неподеленных пар электронов, участвующих в процессах смещения в этой системе, то комплексообразование

практически не отражается на цвете. Так, азокрасители — производные салициловой кислоты почти не изменяют окраски при образовании внутрикомплексных соединений; например, цвет красителя:

остается желтым после взаимодействия с солями металлов, так как неподеленные электроны кислорода карбоксильной группы, за счет которых возникла одна из связей с атомом металла, не участвуют в процессах смещения электронов в сопряженной системе, электронная же оболочка кислорода оксигруппы, входящего в эту систему, существенно не изменилась от того, что связанный с ним атом водорода заместился на металл.

По этой же причине не изменяется при комплексообразовании цвет ксантеновых красителей — производных окситримеллитовой кислоты, например:

Здесь в комплексообразовании участвуют стоящие в о-положении друг к другу окси- и карбоксильная группы, не входящие в сопряженную систему, ответственную за поглощение света в видимой части спектра; электронные же оболочки атомов, входящих в эту систему, остаются без изменения.

Изложенное позволяет сформулировать шестое положение теории цветности органических соединений: если при образовании внутрикомплексного соединения с металлом координационная связь образуется за счет неподеленной пары электронов атома, входящего в систему сопряженных двойных связей, комплексообразование сопровождается резким углублением цвета.

ВЫВОДЫ

1. Уменьшение постоянного (т. е. не зависящего от действия света) смещения электронов в системе сопряженных связей между полярными заместителями или в какой-либо ее части, обусловленное введением новых заместителей, замыканием новых колец и тому подобными изменениями в молекуле органического соединения, сдвигает поглощение света в коротковолновую область спектра.

2. Нарушение плоскостности молекулы, приводящее к частичному или полному разобщению отдельных участков сопряженной системы, сопровождается сдвигом поглощения в коротковолновую область спектра и уменьшением интенсивности поглощения.

3. Комплексообразование с металлами сопровождается углублением окраски, если координационная связь с атомом металла образуется за счет неподеленной пары электронов атома, входящего в сопряженную систему, обуславливающую окраску органического соединения.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
9.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 29, 2173, 1955.
2. А. И. Киприанов, Электронная теория в органической химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 166.
3. В. А. Измаильский, Сб. Состояние теории химич. строения в орг. химии, Стенографич. отчет Всесоюзн. совещания, 1952, стр. 149.
4. W. König, W. Regner, Ber., 63, 2823, 1930.
5. P. Ramart-Lucas, M. Grumez, M. Martynoff, C. R., 207, 1106, 1938; Bull. Soc. chim. France, 8, 288, 554, 1941.
6. G. Schulz, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Leipzig, № 853, 1931.
7. G. H. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 770, 1945.
8. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 861.
9. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 908.
10. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 938.
11. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 937.
12. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 992.
13. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 785.
14. G. H. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev., 25, 273, 1939; Усп. химии, 10, 32, 1941.
15. R. N. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1658, 1941.
16. A. E. Gillam, D. H. Hey, Journ. Chem. Soc., 1170, 1939.
17. B. R. Brown, A. W. Johnson, J. R. Gnayle, A. R. Todd, Journ. Chem. Soc., 107, 1954.
18. T. Förster, Zs. phys. Chem., 41 (B), 287, 1938.
19. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 148.
20. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 497.
21. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 436.
22. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 350.
23. С. Ф. Филиппычев, Тезисы доклада на Научно-техн. конференции по вопросам синтеза и применения орг. красителей, Ленинград, 1954.
24. L. W. Pickett, G. F. Walter, H. France, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 2296, 1936.
25. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 492, 1950.
26. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 755.
27. Ср. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 769.
28. G. Schulz, Farbstofftabellen, № 757.

О РЕАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВЫТЯГИВАНИЯ ИЗ РАСПЛАВА, И О ВОЗМОЖНОСТЯХ РАЗВИТИЯ ЭТОГО МЕТОДА

Д. А. Петров

В предыдущей работе [1] было указано, что при недостаточно медленном вытягивании слитка из расплава должны наблюдаться периодически повторяющиеся неоднородности распределения примеси в слитке (местные неоднородости), по его длине и была установлена причина этого явления.

В настоящей статье этот вопрос рассматривается более подробно. Обсуждается возможность устранения общей неоднородности распределения примеси по длине слитка и возможность получения кристаллов постоянного состава по длине.

О РЕАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В СЛИТКЕ

Рассмотрим общий характер отступлений от идеального распределения примеси при реальных условиях выращивания слитка (кристалла).

Кристалл при своем росте увлекает за собой жидкий столбик расплава (рис. 1). Поверхность раздела между жидкой и твердой фазами образует фронт кристаллизации. На этой поверхности раздела растущий кристалл оттесняет в расплав примесь, которая непрерывно накапливается на фронте кристаллизации, значительно обогащая расплав на этой границе.

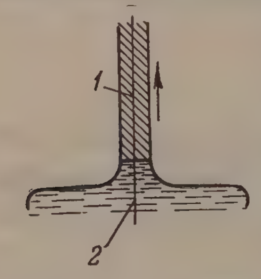


Рис. 1. *1* — твердая фаза; *2* — расплав

Непосредственно возле фронта кристаллизации расплав наиболее обогащен примесью; в соседних нижних слоях примеси меньше, в еще более нижних слоях — еще меньше. В слоях, лежащих близко к уровню основной части расплава в тигле, состав жидкости близок к составу основного расплава.

На диаграмме состояния (рис. 2) составу расплава, непосредственно примыкающего к поверхности раздела и, следовательно, наиболее обогащенного примесью, будет отвечать точка l', смещенная вправо от точки l состава основного расплава. Промежуточным слоям отвечают точки l'', l''' и т. д. Расплав состава l' может затвердевать только при более низкой температуре, чем основной расплав, так же как и промежуточные составы l'', l''',... Эти обогащенные примесью слои расплава перемещаются поэтому вверх, в область более низких температур (рис. 3). В толще между новым (l') и первоначальным (l) фронтами кристаллизации будут затвердевать слои расплава, не имевшие возможности обмена с основной массой расплава в тигле. Средний состав затвердевшего слоя будет отвечать составу, близкому к составу l исходного расплава. Отдельные зоны внутри этого слоя будут иметь после затвердевания неодинаковый состав.

Описанный процесс будет повторяться, что приведет к периодической неоднородности распределения примеси в слитке в отдельных тонких слоях, практически неуловимой обычными методами химического анализа.

При меньших скоростях вытягивания или при интенсивном перемешивании расплава оттесняемая на фронте кристаллизации примесь будет более эффективно отводиться в глубину расплава, и эти периодические неоднородости будут сглаживаться.

На рис. 4 приведены результаты измерения микротвердости слитков, вытянутых из расплава алюминия с 4% меди со скоростями 2,5; 0,25; 0,06 мм/мин*. Явно обнаруживается периодическая неоднородность из-

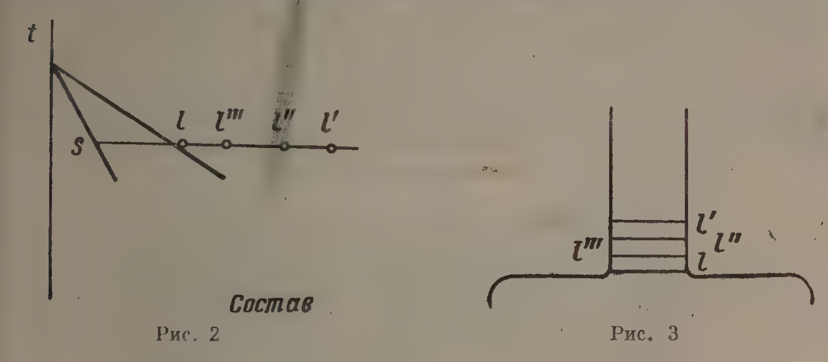


Рис. 2 Рис. 3

менения твердости по его длине. Она очень значительна при скорости вытягивания в 2,5 мм/мин., заметно уменьшается при скорости вытягивания в 0,25 мм/мин. (амплитуда колебания уменьшается больше чем вдвое) и становится незначительной при скорости вытягивания в 0,07 мм/мин.

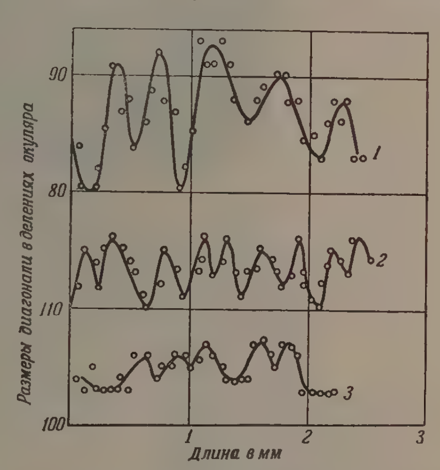


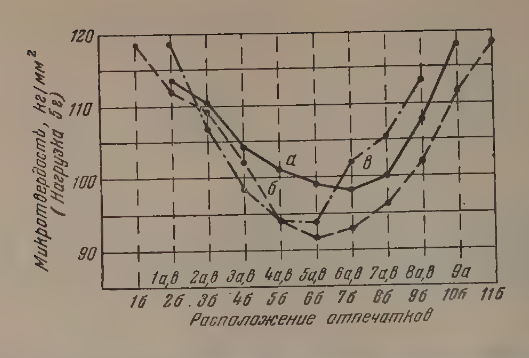
Рис. 4. *1* — $v = 2{,}5$ мм/мин; *2* — $v = 0{,}25$ мм/мин.; *3* — $v = 0{,}07$ мм/мин.

Периодически повторяющаяся неоднородность распределения примеси по длине слитка есть результат недостаточно полной диффузии в расплаве и своеобразное проявление широко известного в практике литья металлических слитков явления внутрикристаллической или внутридендритной ликвации, которым называют неравномерное распределение составных частей сплава в кристаллах слитка.

На рис. 5 показано зерно слитка Al с 10% Cu, отлитого обычным способом, на котором нанесены отпечатки микротвердости. Ясно видно, что твердость изменяется внутри зерна, будучи значительной у краев зерна и сравнительно малой в центре зерна. На рис. 5 приведено несколько кривых распределения твердости вдоль зерна. Если бы продолжить картину, мы получили бы кривую в виде волны, подобной той, которая наблюдается для слитка, вытянутого из расплава по методу Чохральского.

На рис. 6 из работы [2] приводятся радиограммы монокристаллов германия, выращенных по методу Чохральского из расплава с радиоактивной сурьмой (слева) и с радиоактивным золотом (справа). Скорость вытягивания составляла 1,5—3 мм/мин. Хорошо обнаруживается слоистость, выражающаяся в чередовании через 0,5—2 мм темных полос, обогащенных радиоактивной примесью, и светлых полос, где примеси

* Эти результаты получены Б. А. Колачевым в Московском авиационном технологическом институте.



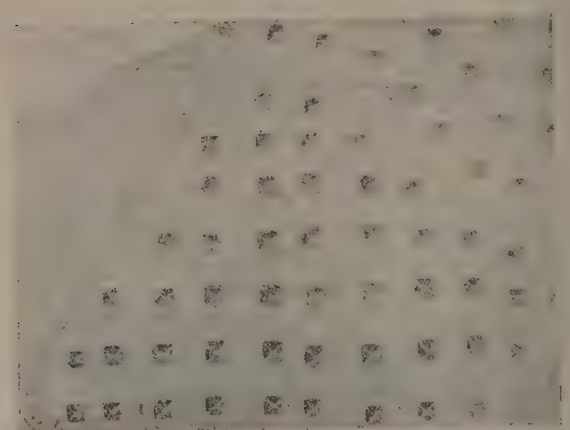


Рис. 5

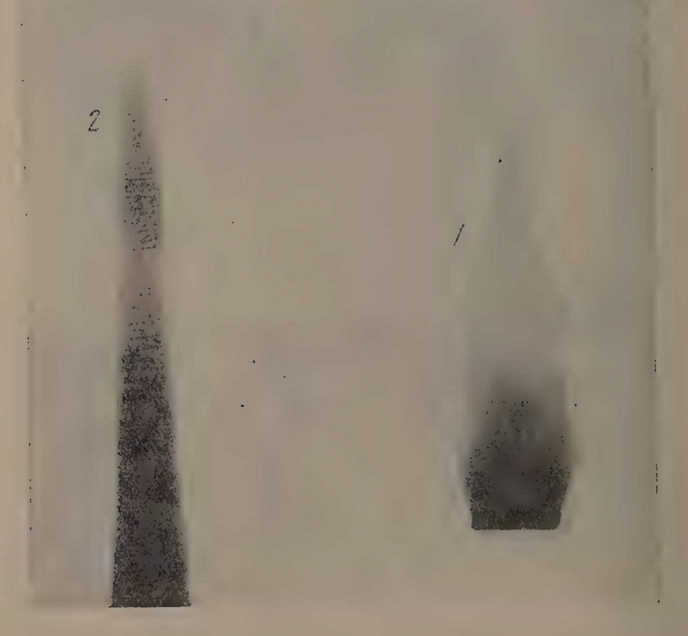


Рис. 6. *1* — добавка Au; *2* — добавка Sb

меньше. Скорость вращения кристалла составляла в этих опытах всего 4 об/мин.

На радиограмме для кристалла Ge с Sb, вытянутого при скорости вращения кристалла 120 об/мин. и встречного вращения тигля 120 об/мин., со скоростью выращивания 3 мм/мин., слоистости, видимо, не было обнаружено.

Неравномерное распределение примесей в германии особенно хорошо выявляется при измерениях свойств. На рис. 7 приводятся измерения пропускания света радиограммой электрического сопротивления и времени

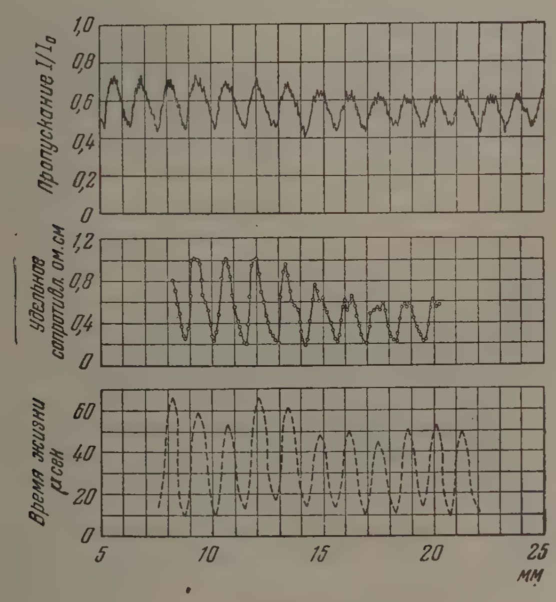


Рис. 7

жизни неосновных носителей из этой же работы [2]. Совершенно явно наблюдается волнообразное изменение свойств по длине слитка.

Вернемся к рис. 1. Фронт кристаллизации, очевидно, будет перемещаться, если перегревать или, наоборот, охлаждать расплав. В первом случае будут создаваться неблагоприятные условия для распределения примеси *. Фронт кристаллизации в этом случае будет смещен вверх. Это затруднит необходимый обмен между основной массой расплава в тигле и слоями, находящимися в непосредственной близости к фронту кристаллизации. Неравномерность распределения примеси будет весьма значительной.

Если, напротив, температура расплава поддерживается близкой к точке затвердевания, фронт кристаллизации сместится вниз близко к уровню основного расплава, благодаря чему обмен веществом между фронтом кристаллизации и основным расплавом будет благоприятным.

Интенсивное охлаждение растущего кристалла может резко изменить указанные отношения. В этом случае фронт кристаллизации можно вообще сместить в расплав так, что при перемешивании расплава будут созданы наиболее благоприятные условия для удаления в расплав оттесняемой на фронте кристаллизации примеси. Благоприятное действие интенсив-

* Если не охлаждать растущий кристалл.

ного охлаждения растущего кристалла на время жизни путем устройства специальной водяной рубашки вокруг кристалла, рекомендованного в работе [3], в этом аспекте может рассматриваться как результат создания наиболее благоприятных условий для получения однородного слитка.

ОБЩАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ ПО ДЛИНЕ КРИСТАЛЛА И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Мы рассмотрели выше местные неоднородности распределения примеси, вызванные неполнотой диффузии в расплаве. Остается, однако, общая неоднородность распределения по длине слитка, которая является результатом отсутствия (неполноты) диффузии в кристалле [1]. Эта неоднородность состава растущего кристалла по его длине неизбежна. Она имеет место и при выращивании монокристалла, когда уже и не стремятся к дальнейшей его очистке.

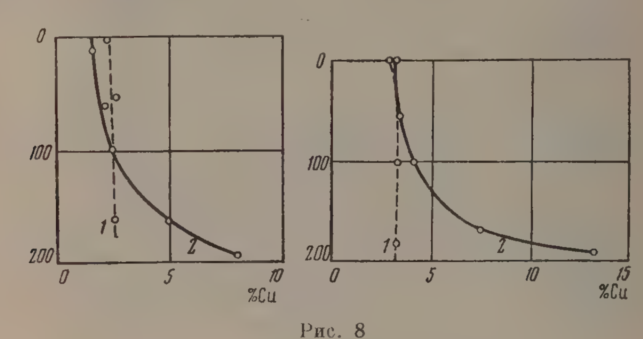


Рис. 8

Метод вытягивания слитка из расплава по самой природе своей не обеспечивает постоянства состава и свойств по длине растущего кристалла. Можно, однако, создать условия, обеспечивающие постоянство состава и, следовательно, постоянство свойств по всей длине слитка. Практическое осуществление метода потребует некоторого усложнения аппаратуры.

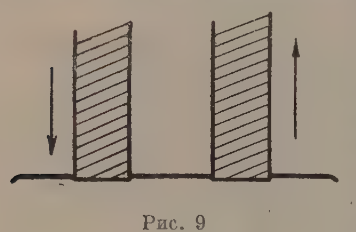


Рис. 9

Чтобы яснее стал принцип метода, обратимся к диаграмме состояния (рис. 2). Из расплава состава l начальная часть вытягиваемого кристалла должна иметь состав s. Если процесс вытягивания продолжается, изменяется состав расплава и кристалла. Однако если одновременно с вытягиванием кристалла в расплав непрерывно добавлять сплав того же состава, то состав расплава и вытягиваемого кристалла остается неизменным. Кристалл по всей своей длине будет при этом иметь одинаковый состав.

Практическое выполнение этого способа должно, очевидно, состоять в следующем. Приготовляется расплав необходимого состава l путем добавления к нему соответствующего количества нужной примеси, исходя из знания коэффициентов распределения, т. е. из знания диаграммы состояния. С началом вытягивания кристалла в расплав непрерывно добавляется сплав состава s в твердом или жидком состоянии.

Мы осуществили этот метод * в его наиболее примитивном варианте следующим образом. Предварительно был отлит слиток диаметра, равного диаметру будущего вытягиваемого слитка. По мере вытягивания основного

* В совместной работе с А. А. Бухановой.

слитка в расплав опускался этот приготовленный слиток с той же скоростью при использовании того же механизма, которым вытягивается основной слиток. Были проделаны два опыта со сплавами с 4% Cu и 8% Cu. На рис. 8 приводятся кривые распределения меди в слитках (кривая *1*). Для сравнения на тех же рисунках приводятся кривые *2* распределения меди в слитках, полученных обычным методом вытягивания. В первых слитках, полученных по новому методу, распределение меди практически постоянно по всей длине.

Следует обратить внимание на то, что при этом способе необходимо осуществить хорошее перемешивание расплава.

На рис. 9 приводится схема обсуждаемого метода: справа слиток вытягивается, слева опускается в расплав металл того же состава.

На фронте кристаллизации тонкий слой расплава непрерывно обогащается примесью, оттесняемой растущим кристаллом. На фронте расплавления образуется жидкий слой, более бедный примесью, чем расплав. Необходим непрерывный отвод металла от фронта кристаллизации и от фронта расплавления в глубину расплава навстречу друг другу. При этих условиях обеспечивается надлежащий рост кристалла и надлежащий процесс расплавления питающего расплав металла. При несоблюдении этих условий нарушается однородность растущего кристалла.

ВЫВОДЫ

1. При недостаточно медленном вытягивании слитка (монокристалла) из расплава и при отсутствии перемешивания расплава в слитке вдоль его длины неизбежно наблюдается периодическая неоднородность распределения примеси.

Интенсивное перемешивание расплава или достаточно медленное вытягивание слитка устраняет эти неоднородности. Однако остается общая неоднородность распределения примеси по длине слитка.

2. Эта последняя неоднородность может быть устранена применением непрерывного питания расплава при вытягивании веществом состава, соответствующего начальному составу вытягиваемого слитка (составу в его верхней части).

Метод вытягивания с постоянным питанием расплава позволяет получать слитки (монокристаллы) постоянного состава по всей длине.

Академия наук СССР
Институт металлургии
Москва

Поступила
18.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Петров и А. А. Буханова, Журн. физ. химии, 28, 161, 1954.
2. J. A. Burton, S. D. Kolb, W. P. Slichter a. J. D. Struthers, Journ. Chem. Phys., 21, 1991, 1953.
3. Bulletin Amer. Phys. Soc., 29, 22, 1954.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР СИСТЕМЫ ФЕНОЛ—МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

С. Ш. Бык и Л. И. Щербак

Среди фенолсодержащих тройных систем, обладающих ограниченной взаимной растворимостью, значительный интерес представляет система фенол — вода — метилэтилкетон, для которой данные по равновесию жидкость — пар и жидкость — жидкость в настоящее время отсутствуют. Составляющие эту систему бинарные системы фенол — вода [1—4] и метилэтилкетон — вода [5, 6] изучены достаточно подробно. Что же касается системы фенол — метилэтилкетон, то она в литературе не описана.

Исследование равновесия жидкость — пар системы фенол — метилэтилкетон при разных давлениях и составляет содержание публикуемой работы.

Для проведения работы* были взяты фенол химически чистый и метилэтилкетон. Оба реактива подвергались двухкратной очистке путем разгонки на лабораторной насадочной колонке в 20 теоретических тарелок.

В табл. 1 приведены физические константы средней фракции фенола и метилэтилкетона после второй разгонки.

Таблица 1

Характеристики веществ	Фенол	Метилэтилкетон	Литературные данные для фенола [9]	Литературные данные для метилэтилкетона [9]
Т. кип. °С	$181,5^{748\ мм}$	79,0	181,4—181,2	79,6
d	$1,055^{45°}$	$0,8048^{20°}$	$1,071^{25°}$	$0,8054^{20°}$
n_D	$1,5392^{45°}$	$1,3796^{20°}$	$1,540^{45°}$	$1,3791^{20°}$
Т. пл. °С	40,6		40,97	

Температуры кипения определялись эбулиометром Свентославского, показатели преломления — рефрактометром ИРФ-23, плотности — пикнометром емкостью 10 см³.

Анализ равновесных фаз проводился путем измерения их плотности и показателя преломления. Состав анализируемой пробы определялся по предварительно построенным калибровочным кривым зависимости плотности и показателя преломления от состава смеси. Определение состава анализируемой пробы одновременно по двум константам уменьшало возможность ошибки.

Результаты измерения плотности и показателя преломления смесей фенол — метилэтилкетон приведены в табл. 2.

Между этими свойствами и составом имеют место практически линейные зависимости.

Определение фазовых равновесных составов проводилось на приборе [7,8], работающем по принципу термосифонной циркуляции паро-жидкостной смеси по контуру.

---

* В экспериментальной работе принимала участие Е. План.

Таблица 2

Исходная смесь в вес. %		$n_D^{45°}$	$d^{45°}$
фенола	метилэтилкетона		
100	0	1,5390	1,0550
90	10	1,5206	1,0246
80	20	1,5037	0,9962
71,7	28,4	1,4884	0,9720
50,0	50,0	1,4510	0,9095
40,0	60,0	1,4340	0,8827
30,38	69,62	1,4210	0,8559
15,00	85,00	1,3920	0,8157
5,00	95,00	1,3740	0,7907
0,0	100,0	1,3670	0,7775

Прибор (рис. 1) состоит из куба *1*, емкостью в 100 см³, нагреваемого снаружи нихромовой обмоткой, термосифонной трубки *2*, также снабженной наружным электрообогревом, по которой кипящая паро-жидкостная смесь передвигается в разделительную камеру-сепаратор *3*, водяного холодильника *4* и приемника конденсата *5*.

Вакуум в приборе создавался вакуум-насосом и измерялся открытым ртутным манометром.

Температура циркулирующей паро-жидкостной смеси измерялась проверенным термометром и после установления равновесия (примерно через 1,5—2 часа после начала нормальной циркуляции) оставалась постоянной в пределах ±0,1°С.

В проведенных нами опытах состав равновесных фаз исследовался при давлениях 760, 360 и 200 мм рт. ст. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3—5, на диаграммах «температура кипения — состав» (рис. 2, 3) и диаграмме «состав пара — состав жидкости» (рис. 4).

Таблица 3

Равновесные составы жидкости и пара в системе фенол — метилэтилкетон при давлении 760 мм рт. ст.

°С	Состав пара в вес. %		Состав жидкости в вес. %		°С	Состав пара в вес. %		Состав жидкости в вес. %	
	фенола	метилэтилкетона	фенола	метилэтилкетона		фенола	метилэтилкетона	фенола	метилэтилкетона
176,4	91,0	9,0	97,0	3,0	121,7	12,0	88,0	59,0	41,0
173,1	81,0	19,0	93,0	7,0	117,8	8,0	92,0	56,0	44,0
169,5	76,0	24,0	90,0	10,0	114,7	7,0	93,0	54,0	46,0
166,5	67,0	33,0	87,0	13,0	109,7	7,0	93,0	51,0	49,0
159,4	53,0	47,0	82,0	18,0	108,9	6,5	93,5	47,0	53,0
150,4	41,0	59,0	76,0	24,0	102,3	4,0	96,0	40,0	60,0
146,2	37,0	63,0	72,0	28,0	101,2	2,5	97,5	38,0	62,0
139,0	28,0	72,0	67,0	33,0	96,6	2,0	98,0	33,0	67,0
131,1	20,0	80,0	64,0	36,0	93,6	1,5	98,5	30,0	70,0
128,8	16,0	84,0	62,0	38,0	91,1	1,0	99,0	27,0	73,0

Из этих диаграмм следует, что в интервале давлений 200—700 мм рт. ст. давление практически (в пределах ошибок опыта) не сказывается на составе равновесных фаз.

На основании полученных данных были также вычислены коэффициенты γ* фенола и метилэтилкетона.

---

* Коэффициенты γ подсчитывались по формуле: $\gamma = \frac{Py}{p_a x}$, где P — общее давление в системе; y — молярная доля компонента a в паре; x — молярная доля компонента a в жидкости; p_a — упругость насыщенного пара компонента a при данной температуре.

На рис. 5 и 6 представлены кривые зависимости коэффициентов γ от содержания фенола и метилэтилкетона в жидкой фазе при давлении $p = 200$ мм рт. ст. (для давлений 360 и 760 мм рт. ст. кривые имеют такой же характер).

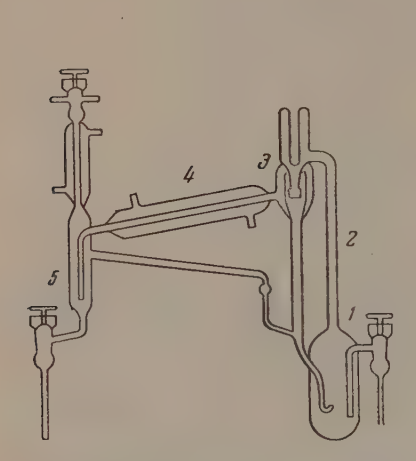


Рис. 1. Схема прибора для изучения равновесия жидкость — пар

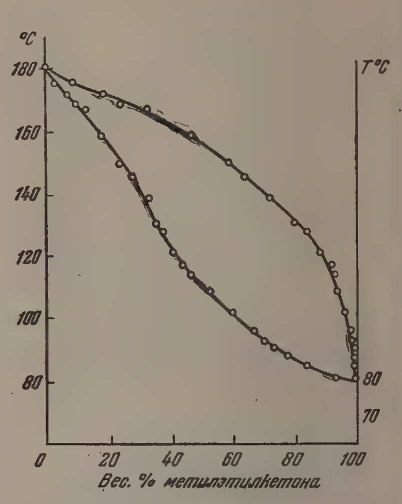


Рис. 2. График зависимости температуры кипения от состава равновесных фаз при атмосферном давлении

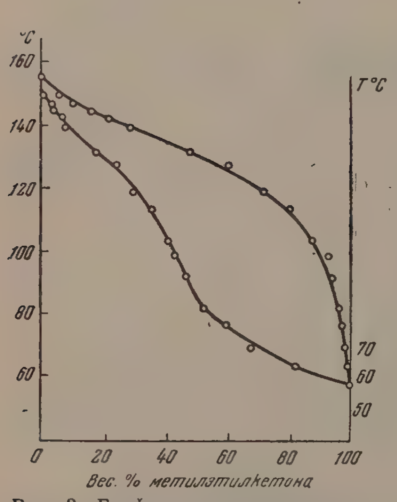


Рис. 3. График зависимости температуры кипения от состава равновесных фаз при давлении 360 мм рт. ст.

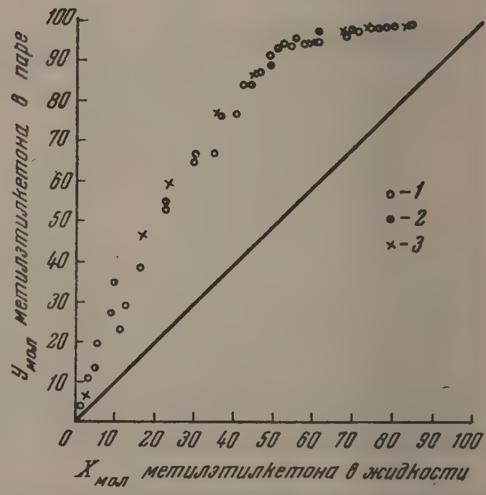


Рис. 4. Диаграмма состав пара — состав жидкости для системы фенол — метилэтилкетон. *1* — данные, полученные при $p = 760$ мм рт. ст.; *2* — при $p = 360$ мм рт. ст.; *3* — при $p = 200$ мм рт. ст.

Как видно из рисунков, метилэтилкетон, обладающий при температуре кипения фенола упругостью пара порядка 12 атм, обладает в этой бинарной смеси аномально низкими величинами коэффициентов γ.

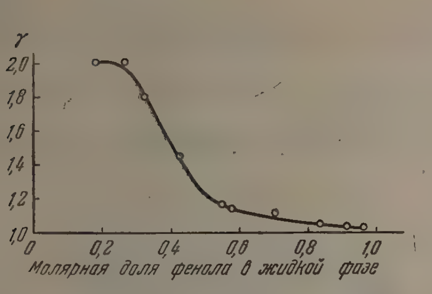


Рис. 5. График зависимости коэффициента γ фенола от его концентрации

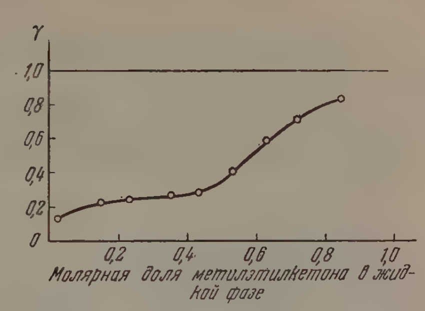


Рис. 6. График зависимости коэффициента γ метилэтилкетона от его концентрации

Таблица 4

Равновесные составы жидкости и пара в системе фенол — метилэтилкетон при давлении 360 мм рт. ст.

°C	Состав пара в вес. %		Состав жидкости в вес. %		°C	Состав пара в вес. %		Состав жидкости в вес. %	
	фенол	метилэтилкетон	фенол	метилэтилкетон		фенол	метилэтилкетон	фенол	метилэтилкетон
148,2	89,5	10,5	96,5	3,5	104,5	13,0	87,0	59,0	41,0
145,5	84,0	16,0	96,0	4,0	99,0	8,0	92,0	57,0	43,0
143,3	78,0	22,0	93,0	7,0	92,5	6,0	94,0	53,0	47,0
140,6	71,0	29,0	92,0	8,0	82,2	3,5	96,5	47,0	53,0
132,5	52,0	48,0	82,0	18,0	77,0	2,5	97,5	40,0	60,0
126,5	40,0	60,0	76,0	24,0	69,6	1,5	98,5	32,0	68,0
119,5	28,5	71,5	70,0	30,0	64,3	1,0	99,0	22,0	78,0
114,0	20,0	80,0	64,0	36,0					

Таблица 5

Равновесные составы жидкости и пара в системе фенол—метилэтилкетон при давлении 200 мм рт. ст.

°C	Состав пара в вес. %		Состав жидкости в вес. %	
	фенол	метилэтилкетон	фенол	метилэтилкетон
133,3	95,0	5,0	98,0	2,0
126,8	76,0	24,0	92,0	8,0
120,1	60,0	40,0	87,0	13,0
113,5	47,0	53,0	81,0	19,0
105,0	28,0	72,0	71,0	29,0
97,0	17,0	83,0	63,0	37,0
83,0	7,0	93,0	54,0	46,0
69,5	2,5	97,5	43,3	56,7
60,0	2,0	98,0	34,0	66,0
51,5	1,0	99,0	24,0	76,0

ВЫВОДЫ

1. Измерены показатели преломления и плотности бинарных смесей фенол — метилэтилкетон.

2. Исследовано фазовое равновесие в бинарной системе фенол — метилэтилкетон при давлениях 200, 360 и 760 мм рт. ст.

Установлено, что составы рановесных фаз практически не зависят от давления.

Институт синтетических спиртов и органических продуктов
Москва

Поступила
19.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Rhodes, J. H. Wells, G. W. Murray, Ind. Eng. Chem., 17, 1199, 1925.
2. П. В. Чалов, Журн. прикл. химии, 19, 1371, 1946.
3. H. B. Brusset, J. Gayes, C. R., 236, 1563, 1953.
4. A. E. Hill, W. M. Malisoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 918, 1926.
5. M. Rothmund, Zs. phys. Chem., 26, 433, 1898.
6. J. Bocke, K. H. Hanenwold, Rev. trav. chim. Pyas Bas, 61, 881, 1942.
7. D. Gillespie, Ind. Eng. Chem., 18, 575, 1946.
8. В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 352, 1952.
9. Техническая энциклопедия, Справочник физико-химических величин, М., 1936.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНО-ЗОЛОТЫХ СПЛАВАХ

К. А. Лаптева, Т. И. Борисова и М. Г. Слинько

Удельная каталитическая активность металлов в отношении реакций гидрирования и обмена изотопов водорода максимальна у металлов восьмой группы: никеля, палладия, платины [1,2]. При переходе к первой группе *b* наступает резкое снижение каталитической активности и исчезает способность металла к адсорбции водорода. В последнее время в ряде работ адсорбционные свойства металлов [3] связываются со структурой *d*-полосы. У золота *d*-полоса заполнена полностью, а у платины в *d*-полосе имеются свободные уровни. В платино-золотых сплавах число свободных уровней уменьшается по мере увеличения содержания золота.

С целью изучения изменения адсорбционных свойств в зависимости от строения *d*-полосы металла в настоящей работе проведено исследование адсорбции водорода на платино-золотых сплавах. Для изучения адсорбционных свойств сплавов использован электрохимический метод кривых заряжения, разработанный А. Н. Фрумкиным [4], А. И. Шлыгиным [5], Б. В. Эршлером [6] и В. И. Веселовским [7] и примененный ими для исследования ряда металлов восьмой и первой групп.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Система Pt—Au изучалась в работах [8—11].

Деринкель [8] считает, что платино-золотые сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов. А. Т. Григорьев [9] нашел, что только сплавы с малым содержанием одного из компонентов (до 20%) образуют твердый раствор. Сплавы с бо́льшим содержанием платины и золота дают механическую смесь твердых растворов. Иогансон и Линде [10] установили, что золото и платина образуют непрерывный ряд твердых растворов, распадающихся при низких температурах на механическую смесь. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий [11] подтвердили данные А. Т. Григорьева о наличии перитектической диаграммы и отсутствии непрерывного ряда твердых растворов.

Для электрохимических исследований были применены технически чистая платина, имеющая состав 99,88% Pt; 0,03% Pd; 0,06% Ir; технически чистое золото с содержанием 99,9% Au и платино-золотые сплавы следующего состава: 94,96% Pt, 5,04% Au; 90,46% Pt, 9,5% Au; 79,67% Pt, 20 30% Au; 60,03% Pt, 39,87% Au; 40,33% Pt, 59,63% Au.

Выяснение структуры, используемых в настоящей работе платино-золотых сплавов, производилось при помощи металлографических и рентгенографических исследований, выполненных Л. М. Кефели, за что авторы выражают ей благодарность.

Результаты рентгенографического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав	Параметры решетки Å	
94,96% Pt; 5,04% Au	$a=3,936\pm0,004$	
90,46% Pt; 9,5% Au	$a=3,932\mp0,004$	
79,67% Pt; 20,30% Au	$a_1=3,936\pm0,004$	$a_2=4,040\pm0,004$
60,03% Pt; 39,87% Au	$a_1=3,936\pm0,004$	$a_2=4,040\pm0,004$

Как показывают полученные данные, сплавы с содержанием 5,4 и 9,5% золота — однофазные, а остальные сплавы двухфазные. Одна фаза имеет состав Pt — 75% и Au — 15%, другая фаза имеет состав Pt — 25% и Au — 75%.

Процентное содержание этих фаз и двухфазных сплавах приведено в табл. 2.

Таблица 2

Состав сплава	Фаза состава: 85 /₀ Pt; 15 /₀ Au в /₀	Фаза состава: 85 /₀ Pt; 75% Au в %
79,67% Pt; 20,30% Au	91,6	8,4
60,03% Pt; 39,87% Au	58,3	41,7
40,33% Pt; 59,63% Au	25,0	75,0

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Кривые заряжения, которые, как известно, позволяют определять количество адсорбируемых газов на электроде, снимались микрометодом, разработанным Б. В. Эршлером [6].

Испытуемые электроды из платины, золота и платино-золотых сплавов с содержанием 5,04 и 9,5% золота представляли собой проволоку диаметром 0,1 мм, длиной 100 мм (скрученную вдвое). Сплавы с содержанием 20,3; 39,87 и 59,63% золота исследовались в виде стержней диаметром и длиной соответственно: диаметр 1,75 мм и $l =$ 16,7 мм; диаметр 2.41 мм и $l = 29,8$ мм; диаметр 2,80 мм, $l = 19,2$ мм.

Поверхность всех образцов измерялась в переменном токе по емкости двойного слоя методом, разработанным Т. И. Борисовой и М. А. Проскурниным [12].

Результаты измерений величины поверхности электродов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав	Pt	94,96% Pt; 5,04% Au	90,46% Pt; 9,5% Au	79,67% Pt; 20,30% Au	60,03% Pt; 39,87% Au	40,33% Pt; 59,68% Au	Au
Истинная поверхность электрода в см²	0,35	0,35	0,35	1,80	3,30	2,9	0,30

Кривые заряжения снимались в приборе, не отличавшемся по конструкции от примененного в работе [6], но в соответствии с формой исследуемых электродов применялись ячейки с капиллярами различного диаметра от 0,25 (для проволок) до 3,0 мм. Это приводило к наиболее благоприятному соотношению между величиной поверхности электродов и объемом электролита.

В качестве электролита использовался 1 N раствор трижды перегнанной H_2SO_4. Предварительная очистка раствора осуществлялась в специальной ячейке над большим свежеплатинированным электродом в атмосфере водорода с последующим длительным продуванием азота, освобожденного от следов кислорода.

После заполнения ячейки на воздухе электрод катодно поляризовался током плотностью $1 \cdot 10^{-7}$ А/см² до потенциала 0,080 V, против обратимого водородного электрода в том же растворе и длительно выдерживался при этом потенциале при постепенном уменьшении поляризующего тока до величины $2,5 \cdot 10^{-10}$ А, после чего снималась анодная кривая заряжения. Плотность тока анодной поляризации составляла $1 \cdot 10^{-7}$ А/см².

Особое внимание в нашей работе было уделено влиянию условий предварительной обработки электрода на характер кривой заряжения. Обычно в электрохимических исследованиях платины применялся «стандартный» метод обработки поверхности [13], а именно: платина травилась горячей царской водкой, отмывалась кипящей

дважды перегнанной водой, прокаливалась ~10 сек. до красного каления в кварцевой пробирке на воздухе, после чего восстанавливалась катодно до потенциала 0,080 V.

Этот метод не пригоден для обработки платино-золотых сплавов потому, что при кипячении в царской водке мог измениться их состав на поверхности вследствие большей растворимости золота.

Поэтому предварительная обработка электродов была изменена: электроды кипятились в 4*N* растворе KOH, тщательно отмывались горячей дважды перегнанной водой, после чего катодно поляризовались в ячейке до потенциала 0,080 V. Это значение потенциала было исходным для каждого опыта.

На рис. 1—6 * по оси абсцисс отложено количество пропущенного электричества в микрокулонах на 1 см² истинной поверхности электрода, а по оси ординат — потенциал электрода в вольтах по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Прежде чем подойти к количественной оценке адсорбции водорода на платино-золотых сплавах, снимались кривые заряжения на платиновом и золотом электродах.

Адсорбция водорода на платине. Первые же измерения показали сильную зависимость адсорбции водорода на платине от условий предварительной обработки поверхности.

На рис. 1 приведены анодная и катодная кривые заряжения гладкого платинового электрода, обработанного «стандартным» методом. Они подобны аналогичным кривым, полученным Б. В. Эршлером. Характер изотермы адсорбции водорода — логарифмический. Длина водородной задержки соответствует количеству адсорбированного водорода $0,7 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см².

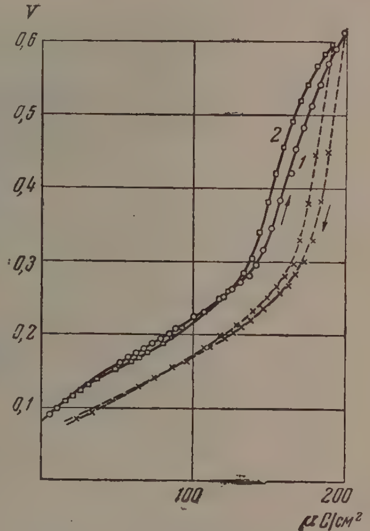


Рис. 1. Анодные и катодные кривые заряжения гладкой платины, предварительно обработанной «стандартным» методом. *1* — первоначальные; *2* — повторные

На рис. 2 изображены анодная и катодная кривые заряжения того же платинового электрода, но после обработки его 4 *N* раствором KOH. Из сравнения анодных кривых рис. 1 и 2 (кривая *1*) следует, что длина водородной задержки в 1,5 раза больше для платинового электрода, предварительно прокипяченного в 4 *N* растворе KOH, и количество адсорбированного водорода равно $1,2 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см², что соответствует примерно монослою.

Анодная и катодная кривые заряжения на этом электроде образуют бо́льшую петлю гистерезиса. Следует отметить, что кислород, адсорбированный на платине в процессе анодной поляризации до потенциала 0,6 V, во всех случаях не снимается при последующей катодной поляризации до 0,080 V. Причем, если для «стандартно» обработанного электрода практически отмечается полная воспроизводимость кривых прямого и обратного хода (кривые *1* и *2* рис. 1), то для электродов, подвергавшихся обработке щелочью, повторная анодная поляризация всегда приводит к уменьшению длины водородной задержки (кривая *2* рис. 2). Очевидно,

* На всех рисунках анодные кривые заряжения обозначены сплошной линией, а катодные кривые — пунктирной линией.

присутствие на поверхности электрода прочно связанного кислорода в первом случае значительно препятствует адсорбции водорода при катодной поляризации до 0,080 V и, кроме того, этот кислород, не снимаясь при этом

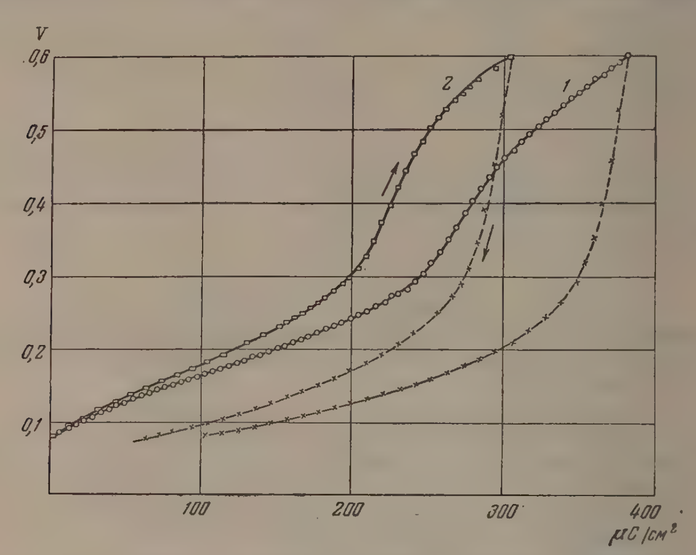


Рис. 2. Анодные и катодные кривые заряжения гладкой платины, предварительно обработанной 4N раствором KOH. *1* — первоначальные; *2* — повторные

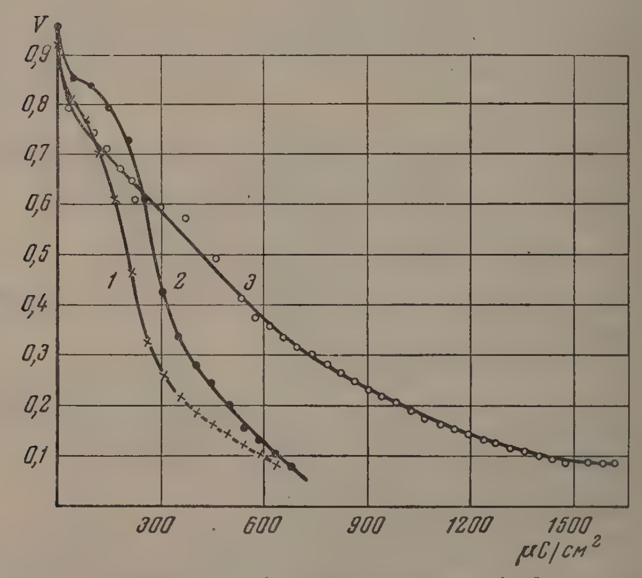


Рис. 3. Катодные кривые заряжения платины. *1* и *2* — после обработки «стандартным» методом; *3* — после щелочной обработки

потенциале, может определять хорошую воспроизводимость кривых заряжения. Во втором случае отсутствие совпадения кривых прямого и обратного хода при повторной поляриазции, повидимому, объясняется

неполным восстановлением до потенциала 0,080 V кислорода, адсорбированного в процессе анодной поляризации.

Оценка прочности связи окисных пленок с поверхностью, образующихся под воздействием различных способов предварительной обработки

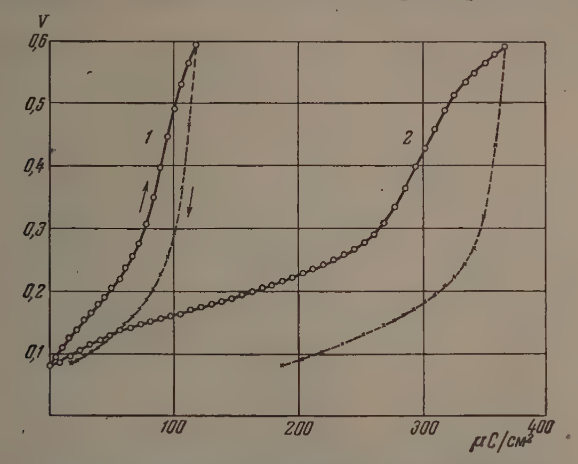


Рис. 4. Анодные и катодные кривые заряжения платины. *1* — длительное прокаливание на воздухе; *2* — последующая катодная поляризация до обратимого водородного потенциала

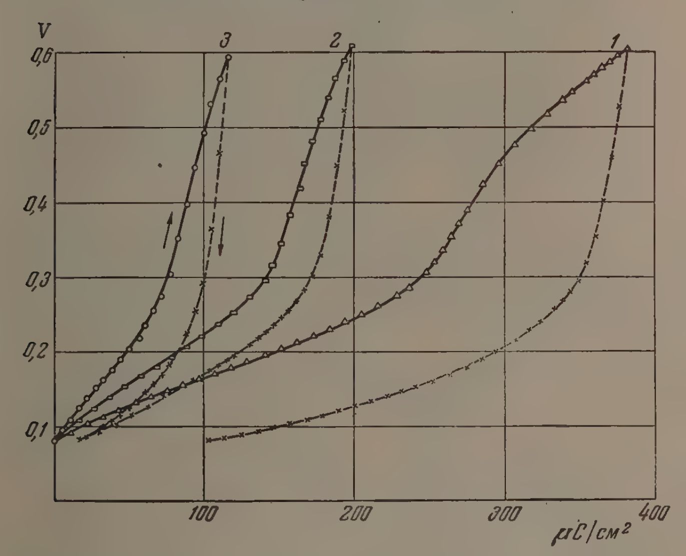


Рис. 5. Анодные и катодные кривые заряжения платины после различной предварительной обработки электродов. *1* — щелочная обработка; *2* — обработка «стандартным» методом; *3* — длительное прокаливание на воздухе

электрода, может быть сделана на основании первоначальных катодных кривых заряжения, представленных на рис. 3. Из рисунка видно, во-первых, различие форм кривых, заключающееся в появлении задержки вблизи + 0,8 V (кривые *1* и *2*), обусловленной снятием фазового окисла, и, во-вторых, что количество электричества, расходуемое на катодную поляризацию платинового электрода от потенциала 0,9 до 0,35 V, после «стандартной» обработки равно 250—345 μC/см² (кривые *1* и *2*), а после обра-

ботки раствором щелочи равно 630 μC/см² (кривая 3). Следовательно увеличение в последнем случае примерно в два раза количества снимаемого кислорода до 0,35 V указывает на более легкое восстановление его после щелочной обработки электрода, что согласуется с литературными данными [13].

Значительно более прочно связанные окислы на поверхности платины образовывались в результате длительного прокаливания электрода на воздухе. Тогда количество адсорбированного водорода резко уменьшалось (кривая 1, рис. 4). Однако после того как этот электрод был подвергнут длительной катодной поляризации в области обратимого водородного потенциала, адсорбция водорода возрастала (кривая 2 рис. 4) и становилась такой же, как на платиновом электроде, обработанном раствором щелочи. Для удаления небольшого количества водорода, возможно, растворяющегося при этом в электролите, электрод продолжительное время поляризовался до потенциала 0,080 V с постепенным уменьшением поляризующего тока до $2,5 \cdot 10^{-10}$ A, после чего снималась анодная кривая заряжения (рис. 4, кривая 2).

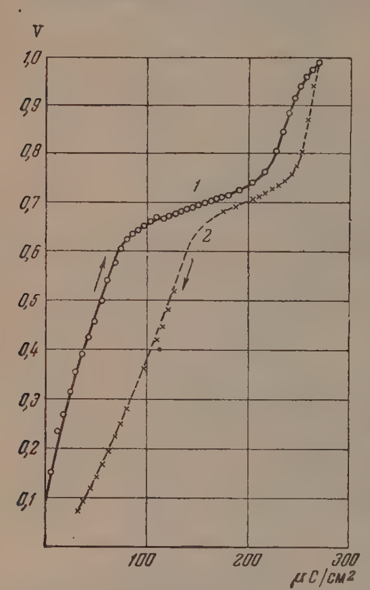


Рис. 6. 1 — анодная и 2 — катодная кривые заряжения золотого электрода

Зависимость адсорбции водорода на платине от характера предварительной обработки поверхности иллюстрируется рис. 5. Можно полагать, что наблюдающееся на рисунке различие в анодных кривых заряжения определяется кислородом, сохраняющимся на поверхности электрода при потенциале 0,080 V.

Адсорбция водорода на золоте. На рис. 6 приводятся анодная и катодная кривые заряжения гладкого золотого электрода, который предварительно был прокипячен в 4 *N* растворе KOH и тщательно отмыт горячей дважды перегнанной водой. Эти кривые по характеру своему соответствуют кривым заряжения, полученным Г. А. Дебориным и Б. В. Эршлером [6].

Анодные кривые заряжения, полученные от потенциала 0,080 V, позволяют сделать вывод о практически полном отсутствии адсорбированного водорода на золотом электроде. Однако в некоторых опытах по катодным кривым заряжения, измеренным до потенциала +0,02 V, можно обнаружить небольшое количество адсорбированного водорода, который легко снимается анодной поляризацией до потенциала 0,05 V.

Адсорбция водорода на платино-золотых сплавах. На рис. 7 изображены анодные кривые заряжения для платино-золотых сплавов.

Характер адсорбции водорода на сплавах с содержанием 5,04 и 9,5% золота — логарифмический, и количество адсорбированного водорода примерно такое же, как на платине. На сплаве состава 79,67% Pt; 20,30% Au характер адсорбции водорода тоже логарифмический, но количество адсорбированного водорода резко уменьшается по сравнению с платиной примерно в четыре раза.

Оценить адсорбцию водорода на сплавах с содержанием 39,87 и 59,63% золота довольно трудно. Кривые заряжения для этих сплавов не имеют четко выраженной водородной задержки. Повидимому, такое изменение формы кривой заряжения может быть объяснено как замедлением иони-

зации водорода, так и адсорбцией кислорода, наступающей при более катодных потенциалах. Из характера анодных кривых заряжения на этих сплавах следует, что на них водорода адсорбируется еще меньше, чем на сплаве состава 79,67% Pt, 20,30% Au. Анодная кривая заряжения для сплава состава 60,03% Pt, 39,87% Au мало отличается от анодной кривой заряжения для чистого золота*.

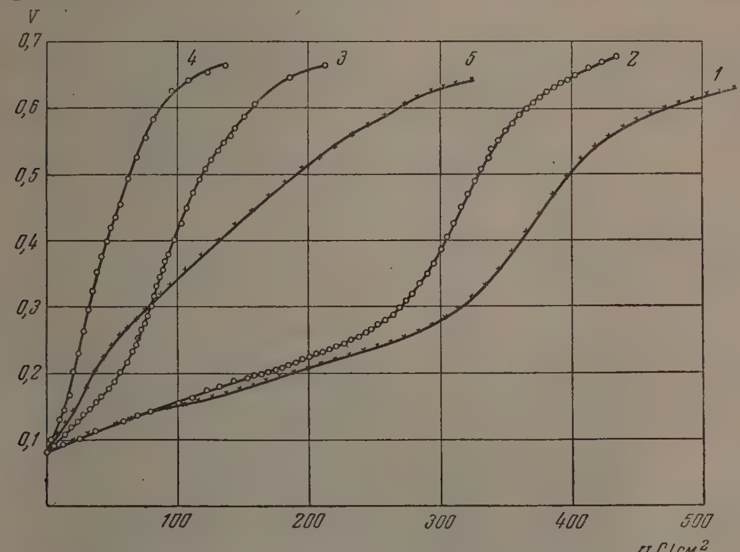


Рис. 7. Анодные кривые заряжения платино-золотых сплавов. *1* — сплав 94,96% Pt; 5,04% Au; *2* — сплав 90,46% Pt; 9,5% Au; *3* — сплав 79,67% Pt; 20,30% Au; *4* — сплав 60,03% Pt; 39,87% Au; *5* — сплав 40,33% Pt; 59,63% Au

Общий ход зависимости адсорбции водорода от состава сплавов представлен в табл. 4 и на рис. 8 (кривая *1*). В двухфазной области количество адсорбированного водорода должно меняться линейно в зависимости от состава сплава. Резкое уменьшение количества адсорбированного водорода на двухфазных сплавах указывает на малую адсорбцию водорода на сплаве состава 85% Pt, 15% Au.

На этом же рисунке приведены данные о числе «дырок» в *d*-полосе сплава. Они рассчитаны из предположения, что «дырки» в *d*-полосе платины

Таблица 4

Состав	Pt	94,96% Pt; 5,04% Au	90,46% Pt; 9,5% Au	79,67% Pt; 20,3% Au	60,03% Pt; 39,87% Au	40,33% Pt; 59,63% Au	Au
Количество адсорбиров. водорода до φ = 0,08 V в μC/см²	180	245	225	45	2,0	—	—
Число дырок в *d*-полосе сплава	0,60	0,55	0,50	0,41	0,26	0,11	0

* *Примечание при корректуре.* Измерения адсорбции водорода на гомогенных сплавах с малым содержанием платины (25,43% Pt, 74,55% Au и 9,8% Pt, 90,18% Au), проведенные в самое последнее время, показали, что адсорбция водорода на этих сплавах незначительна, так же как и на чистом золоте.

заполняются постепенно с увеличением содержания золота в сплаве. Пунктирная линия 2 отвечала бы гомогенным сплавам, а сплошная линия 3 гомогенным сплавам в области содержания платины от 85 до 100% и гетерогенным сплавам в области содержания платины от 40 до 85%.

Из сопоставления данных адсорбции водорода и числа «дырок» в d-полосе сплавов следует, что нет прямого соответствия между ними. Адсорбция водорода на сплаве состава 79,67% Pt, 20,30% Au резко уменьшается, хотя число «дырок» для этого сплава равно примерно 0,4.

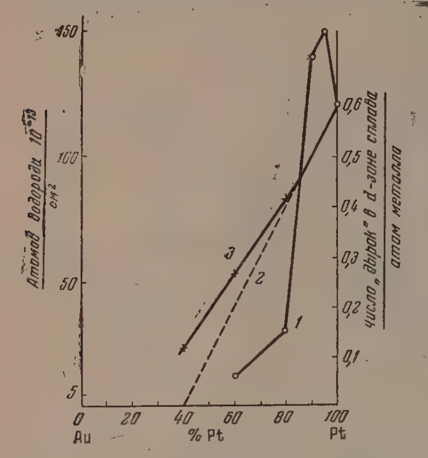


Рис. 8. 1 — зависимость количества адсорбированного водорода от состава платино-золотых сплавов; 2 — число «дырок» в d-полосе сплава в случае его гомогенности; 3 — число «дырок» в d-полосе сплава

В заключение авторы выражают благодарность проф. Г. К. Борескову и проф. В. И. Веселовскому за интерес к работе и обсуждение результатов.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения кривых заряжения была исследована адсорбция водорода на платине, золоте и платино-золотых сплавах при комнатной температуре.

2. Показано, что адсорбция водорода мало меняется при добавлении к платине золота в количестве до 10% и затем резко уменьшается, достигая нуля для сплава состава 40,33% Pt, 59,63% Au. Изменение количества адсорбированного водорода на сплавах не соответствует изменению числа «дырок» в d-полосе сплава.

3. Исследовано влияние условий предварительной обработки поверхности платины на адсорбцию водорода. При «стандартном» методе обработки платины перед электрохимическими измерениями она покрывается кислородом, который может сохраняться в катодной области. Количество адсорбированного водорода на платине уменьшается при наличии адсорбированного кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
29.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, Р. Н. Гурьянова, ДАН, 94, 713, 1954.
2. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, ДАН, 92, 353, 1953.
3. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., 218, 566, 1953.
4. А. Н. Фрумкин, Журн. физ химии, 14, 1200, 1940. Труды Конференции по катализу, стр. 85, 1950.
5. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. химич. 773, 1936.
6. B. Ershler, Acta phys. chem. USSR, 7, 327,; 1937; Г. А. Деборин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 708, 1940.
7. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 13, 1543, 1939.
8. F. Doerinckel, Zs. anorg. Chem., 54, 345, 1907.
9. А. Т. Григорьев, Изв. Ин-та по изучению платины и других благородных металлов, 6, 184, 1928.
10. C. Johansson, J. Linde, Ann. d. Phys., 5, 762, 1930.
11. В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пуцыкина, Изв. сектора платины, 20, 176, 1946.
12. T. Borisova и M. Proskurnin, Acta phys. chim. USSR, 4, 819, 1936.
13. А. Д. Обручева, Журн. физ. химии, 26, 1448, 1952; Ц. И. Залкинд, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ИЗОТЕРМА ИОННОГО ОБМЕНА Co^{2+} и Fe^{2+}

С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина

Широкое распространение и дальнейшее развитие хроматографического метода, предложенного еще в 1903 г. выдающимся русским исследователем М. С. Цветом, привело к появлению различных видов хроматографии.

Одной из разновидностей хроматографического метода явилась комплексообразовательная хроматография, основанная на одновременном использовании как различий в адсорбируемости разделяемых веществ, так и различий в свойствах комплексных ионов, образуемых разделяемыми веществами. Распространению комплексообразовательной хроматографии в значительной степени способствовало успешное применение этого метода для разделения осколков деления урана, включающих трудно разделяемые редкоземельные элементы [1]. В дальнейшем этим методом, при использовании радиоактивных редкоземельных элементов в качестве индикаторов, удалось получить из природных руд в полупроизводственном масштабе весьма чистые препараты редкоземельных элементов [2]. Большим достижением комплексообразовательной хроматографии следует считать выделение элементов группы актинидов — в том числе элементов с порядковыми номерами 99 и 100 [3].

Наряду с цитратными растворами в настоящее время в хроматографическом разделении успешно применяются и другие комплексообразующие агенты, среди которых можно назвать моно- и дикарбоновые кислоты, оксикислоты, аминокислоты (щавелевая кислота, малеиновая, гликолевая, молочная, этилендиаминтетрауксусная кислоты и др. [4—6]).

Применение этих реагентов в хроматографии основано на различии в устойчивости комплексных ионов. Различная устойчивость последних дает возможность значительно увеличить избирательность процесса, что позволяет осуществлять разделение веществ с весьма близкими свойствами. При разделении ионов методом комплексообразовательной ионообменной хроматографии могут быть применены как катиониты, так и аниониты [7]. Если разделение катионов осуществляется на катионите, то в случае образования отрицательных комплексных ионов в процессе разделения наряду с различием в адсорбируемости ионов существенную роль играет различная устойчивость комплексных ионов в условиях опыта. В случае же образования положительных комплексных ионов разделение осуществляется вследствие различия в адсорбируемости ионов, как это имеет место в обычной адсорбционной хроматографии. Для разделения катионов могут быть применены также и аниониты, если разделяемые катионы образуют комплексные анионы. В этом случае эффективность разделения определяется адсорбционными свойствами комплексных ионов и их относительной устойчивостью в условиях экспериментов. Подобным образом, используя разноименность зарядов комплексных ионов и различия в их устойчивости и адсорбируемости, можно осуществлять и разделение анионов, применяя для этой цели как катионообменные, так и анионообменные сорбенты.

При разделении веществ методами молекулярной хроматографии образование комплексов приводит к появлению соединений с адсорбционными свойствами, отличными от исходных. Эти различия могут быть также использованы в целях разделения.

Настоящая работа посвящена выяснению основных физико-химических факторов, определяющих эффективность разделения катионов на адсорбционной колонке при использовании комплексообразующих вымывателей. Это позволяет описать количественно процесс разделения в первую очередь в равновесных условиях, а в дальнейшем оценить и роль кинетического фактора. Вопросам разделения методом комплексообразовательной хроматографии посвящен ряд работ американских авторов. Однако, устанавливая иногда правильно факторы, влияющие на разделение, авторы эти не уделяют должного внимания химизму процесса, протекающего в колонке, как уже отмечалось ранее Д. И. Рябчиковым [1], и в лучшем случае ограничиваются определением коэффициентов распределения. Такой подход является несколько формальным, так как коэффициенты распределения не вскрывают сущности сложных явлений, протекающих в колонке, и не дают правильного представления об особенностях процесса разделения в динамических условиях.

В качестве примера в данной работе рассматривается разделение двухвалентных ионов железа и кобальта, чрезвычайно близких по своим адсорбционным свойствам. Для индикации нами использовались радиоактивные изотопы Fe^{59} и Co^{60}. Свойства изотопов Fe^{59} и Co^{60} даны в табл. 1.

Таблица 1

Изотоп	Период полураспада	Энергия β-излучения, MeV	Энергия γ-лучей, MeV
Fe^{59}	45,5 дня	0,308	1,30
Co^{60}	5,3 года	0,46	1,30

В качестве комплексообразователей применялись лимонная и щавелевая кислоты, образующие устойчивые комплексные соединения с исследуемыми катионами. В выбранных нами условиях железо и кобальт образуют отрицательные комплексные ионы.

Рассматриваемый процесс хроматографического разделения можно представить состоящим из следующих стадий:

1. Диффузия катионов к месту адсорбции (внешняя и внутренняя диффузия).
2. Обменная адсорбция ионов.
3. Диффузия вытесненных ионов в объем.
4. Образование и распад комплексных ионов в растворе при данном значении pH.
5. Перемещение иона по колонке.

Многократное повторение этих стадий приводит к различным скоростям движения отдельных ионов вдоль колонны.

Таким образом, процесс хроматографического разделения в случае комплексообразовательной ионообменной хроматографии представляет сложное явление, состоящее из ряда равновесных и неравновесных стадий. Рассматривая основные химические и физико-химические факторы, влияющие на эффективность разделения, ввиду чрезвычайной сложности процесса мы в данной работе стремились по возможности устранить влияние диффузионного фактора. С этой целью в качестве адсорбента нами

спользовался катионит СМ-12, на котором равновесие в статических словиях устанавливается весьма быстро. Катионит СМ-12 имеет сильно кислотную функциональную группу HSO_3^-. Опыты проводились с растворами лимонной и щавелевой кислот, имеющих различную термодинаамическую активность ионов водорода (pH). Так как pH этих растворов станавливался при помощи NH_4OH, то одновременно с адсорбцией ионов металла и водорода происходит также и адсорбция NH_4-ионов. При этом системе обменник — раствор устанавливаются следующие равновесия:

$$m\,RNH_4 + Me^{+m} \rightleftarrows MeR_m + m\,NH_4^+;$$

$$RNH_4 + H^+ \rightleftarrows RH + NH_4^+;$$

$$m\,RH + Me^{+m} \rightleftarrows MeR_m + m\,H^+;$$

$$[Me_y\,L_x]^{-n} + x\,H^+ \rightleftarrows y\,Me^{+m} + x\,HL^{-l+1},$$

де R — функциональная группа катионита, Me^{+m} — катион металла с арядом m, L — анион комплексообразователя, $Me_y\,L_x$ — комплексный ион, HL^{-l+1} — анион кислоты соответствующей ступени диссоциации.

К этим уравнениям следует добавить уравнения различных ступеней иссоциации многоосновной кислоты и уравнение диссоциации катионита, оторые также имеют место в рассматриваемой системе. Однако уравнеие диссоциации сильно диссоциирующего обменника СМ-12 не может меть существенного значения. Уравнения же диссоциации многоосновной ислоты в последующем изложении не используются. По этой причине ти уравнения опускаются. Ионообменные равновесия мы будем описывать огласно уравнению Б. П. Никольского, которое теоретически наиболее боснованно.

Для двухвалентного металла эти уравнения принимают следующий вид:

$$\frac{q_H}{q_{Me}^{1/2}} = K_1 \frac{a_H}{a_{Me}^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\frac{q_{NH_4}}{q_{Me}^{1/2}} = K_2 \frac{a_{NH_4}}{a_{Me}^{1/2}}, \quad (2)$$

де q_H, q_{Me} и q_{NH_4} — адсорбированные количества ионов H^+, металла Me^{+m} и NH_4^+, выраженные в мг-экв./г, а a_H, a_{Me} и a_{NH_4} — активности оответствующих ионов в мг-экв./мл, K_1 и K_2 — константы обмена для истем H / Me и NH_4 / Me.

Так как в ионном обмене на синтетических ионитах емкость является остоянной величиной, то

$$q_{NH_4} + q_H + q_{Me} = S = \text{const}. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в (1), получаем

$$\frac{S - q_{NH_4} - q_{Me}}{q_{Me}^{1/2}} = K_1 \frac{a_H}{a_{Me}^{1/2}}. \quad (4)$$

сли заменить в уравнении (4) выражение $q_{NH_4} / q_{Me}^{1/2}$ в соответствии с уравнением (2) и обозначить $K_1 a_H + K_2 a_{NH_4}$ через b, а затем решить полученное уравнение относительно q_{Me}, отбросив при этом отрицательное начение корня, как не имеющее физического смысла, то мы получим ледующее выражение:

$$q_{Me} = \frac{1}{4}\left(\frac{-b}{a_{Me}^{1/2}} + \sqrt{\frac{b^2}{a_{Me}} + 4S}\right)^2. \quad (5)$$

Согласно уравнению распада комплекса в присутствии ионов водорода (уравнение четвертое схемы) константа равновесия K_a, названная нами константой ацидолиза, выражается уравнением:

$$K_a = \frac{[a_{Me}]^y [a_{HL}]^x}{[a_H]^x [a_{MeL}]}. \qquad (6)$$

Здесь a с соответствующими индексами обозначает активность соответствующих ионов в растворе.

Из (6) получаем

$$a_{Me} = \left\{\frac{K_a [a_H]^x [a_{MeL}]}{[a_{HL}]^x}\right\}^{1/y} = f(a). \qquad (7)$$

Подставляя уравнение (7) в (5), получаем

$$q_{Me} = \frac{1}{4}\left(\frac{-b}{[f(a)]^{1/2}} + \sqrt{\frac{b^2}{f(a)} + 4S}\right)^2. \qquad (8)$$

Таким образом, адсорбированное количество катиона в присутствии комплексообразующего иона зависит от a_H, a_{NH_4}, a_{MeL} и a_{HL} и от трех констант: констант обмена ионов $Me^{2+} — H^+$; $Me^{2+} — NH_4^+$ и константы ацидолиза комплексного иона. Скорость движения фронта как при хроматографической элюции, так и при адсорбции является функцией величины адсорбции иона в данных условиях. Поэтому при рассмотрении динамики процессов необходимо иметь значения приведенных выше констант обмена и ацидолиза. Из уравнения (8) также следует, что в комплексообразовательной хроматографии большое значение имеет pH элюирующего раствора. Значения констант обмена могут быть установлены в результате измерения изотерм ионообменной адсорбции соответствующих пар ионов.

Получение констант ацидолиза комплексных ионов осложняется в тех случаях, когда отсутствуют данные о химическом составе комплексов, образующихся в процессе элюции. Состав комплекса может меняться при изменении pH раствора, концентрации комплексообразователя, температуры и т. д.

Для получения изотерм катионит СМ-12 переводился в водородную форму путем обработки 6 N соляной кислотой. При этом адсорбент освобождался от следов железа и других ионов, содержавшихся в обменнике. Далее он промывался водой для удаления избытка HCl и высушивался при комнатной температуре. Воздушно-сухой катионит измельчался в фарфоровой ступке. Для получения изотерм использовались фракции 30—70 меш. Примененное нами радиоактивное железо было получено в результате растворения активной Fe_2O_3 в концентрированной HCl. Для очистки от примесей хлорное железо извлекалось этиловым эфиром из 6 N раствора соляной кислоты. Затем эфир испарялся, а хлорное железо растворялось в воде, и раствор пропускался через слой катионита СМ-12. При этом около 10% радиоактивных примесей не сорбировалось катионным обменником. Фильтрование излучения алюминием показало, что неадсорбирующаяся доля активного компонента имеет более жесткое излучение, чем препарат Fe^{59}.

Адсорбированное на катионите железо извлекалось соляной кислотой. В полученном растворе присутствовали ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, так как при адсорбции трехвалентного железа на катионите СМ-12 часть трехвалентного железа восстанавливалась до Fe^{2+}. По этой причине мы не могли получить количественные данные для трехвалентного железа. Для получения препарата двухвалентного железа раствор $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ восстанавливался сернистым газом. После выдувания избытка растворенного SO_2 углекислым газом раствор хранился в атмосфере CO_2. Содержание железа в растворе устанавливалось перманганометрически.

Препарат радиоактивного Co^{60} был получен нами в виде металлической пластинки. Для получения раствора пластинка растворялась в кислоте.

Для получения рабочих растворов нужной концентрации к раствору соли кобальта или железа добавлялось нужное количество радиоактивных Co^{60} или Fe^{59}. Максимальная исходная концентрация ионов кобальта в растворе составляла $13{,}43 \cdot 10^{-2}$ г-экв./л, а железа — $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ г-экв./л. Концентрация ионов кобальта в растворе определялась путем электролиза, ионов железа — перманганометрически. Заполне-

ния адсорбента, полученные нами для Co^{2+}, изменялись от 0,4 до 54% и для Fe^{2+} от 1,7 до 25%.

Для получения изотермы ионообменной адсорбции растворы различных концентраций катионов, содержащие радиоактивные изотопы, взбалтывались в конических колбочках в течение 3 час. с определенной навеской адсорбента (0,5 или 1 г). Объем раствора составлял 25 мл. В каждой колбе определялась исходная и равновесная активность раствора. Из этих данных определялись количества адсорбированных катионов. Все измерения проводились при постоянной ионной силе раствора, создаваемой добавлением соляной кислоты. Это устраняло необходимость вводить поправки на термодинамическую активность всех ионов, находящихся в растворе в равновесии с адсорбентом, для каждой измеренной точки изотермы. Концентрация HCl в растворе во всех случаях составляла 0,2 *N*.

Для рассматриваемой системы

$$\frac{q_H}{q_{Me}^{1/2}} = K_1 \frac{f_H\, c_H}{f_{Me}^{1/2}\, c_{Me}^{1/2}}, \qquad (9)$$

где f_H и f_{Me} — коэффициенты активности ионов водорода и ионов металла.

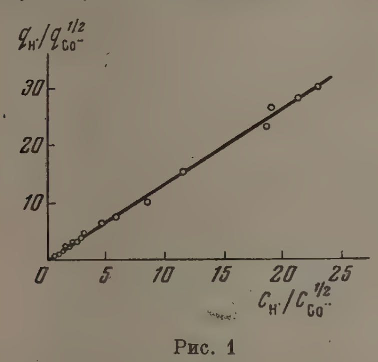


Рис. 1

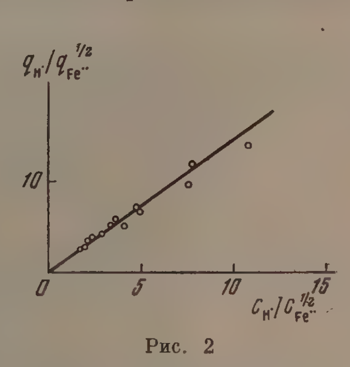


Рис. 2

При постоянной ионной силе в разбавленных растворах можно положить

$$\frac{f_H}{f_{Me}^{1/2}} \approx const \qquad (10)$$

и тогда

$$\frac{q_H}{q_{Me}^{1/2}} = K_1' \frac{c_H}{c_{Me}^{1/2}}, \qquad (11)$$

где

$$K_1' = K_1 \frac{f_H}{f_{Me}^{1/2}}.$$

Полученные данные изображены на рис. 1 и 2 в координатах $\frac{q_H}{q_{Me}^{1/2}}$ и $\frac{c_H}{c_{Me}^{1/2}}$.

Точки удовлетворительно ложатся на прямую, проходящую через начало координат, как это и должно быть согласно уравнению Б. П. Никольского. Величины констант обмена, вычисленные по тангенсам углов наклона прямых, имеют следующие значения:

Для системы $H^+ — Co^{2+}$, $K'_{Co/H} = 1{,}395 (\pm 5\%)$.

» » $H^+ — Fe^{2+}$, $K_{Fe/H} = 1{,}44 (\pm 6\%)$.

Для подсчета констант обмена $Co^{2+} — NH_4^+$ использовались данные, полученные нами при изучении равновесий в системе $Co^{2+} — NH_4^+$ при

различных pH. Эти данные были получены также при постоянной ионной силе раствора, создаваемой добавлением NH_4Cl до концентрации 0,1 N.

Преобразовав уравнение (4), как это описано выше, получаем

$$\frac{S - q_{Me}}{q_{Me}^{1/2}} = \frac{K_1 a_H + K_2 a_{NH_4}}{a_{Me}^{1/2}}. \qquad (12)$$

Во всех рассматриваемых случаях заполнения ионами кобальта составляли около 1% емкости адсорбента. Отсюда следует, что $q_{Me} \ll S$ и $S - q \approx S$. Тогда из уравнения (12) получаем

$$\left(\frac{a_{Me}}{q_{Me}}\right)^{1/2} = \frac{K_1 a_H + K_2 a_{NH_4}}{S}. \qquad (13)$$

Так как на катионитах с сильно диссоциирующей функциональной группой $K_1 \approx K_2$, то в исследованном интервале pH (pH $\sim$ 5) при концентрации аммония 0,1 N мы имеем $K_1 a_H \ll\ll K_2 a_{NH_4}$ и $K_2 a_{NH_4} \approx$ const, а, следовательно,

$$\left(\frac{a_{Me}}{q_{Me}}\right)^{1/2} = \frac{K_2 a_{NH_4}}{S} = \text{const}. \qquad (14)$$

Таблица 2

Адсорбция Co на катионите СМ-12

pH	$\left(\frac{a_{Me}}{q_{Me}}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{a_{Me}}{q_{Me}}\right)^{1/2}_{\text{среды}}$
4,96	$2{,}96 \cdot 10^{-2}$	
5,20	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	$3{,}03 \cdot 10^{-2}$
5,31	$3{,}03 \cdot 10^{-2}$	

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что в соответствии с уравнением (14)

$$\left(\frac{a_{Me}}{q_{Me}}\right)^{1/2} = \text{const}.$$

Полученное из этих данных значение константы обмена K_2 для системы $Co^{2+} - NH_4^+$ составляет 1,39 мл$^{-1/2}$ г$^{-1/2}$, если принять коэффициенты активности NH_4^+ и Co^{2+} для $\mu = 0{,}05$ равными соответственно 0,74 и 0,674. Коэффициенты активности ионов Co^{2+} рассчитывались по уравнению Дебая — Гюккеля, как это описано ниже.

Термодинамические значения констант обмена $Co^{2+} - H^+$ и $Fe^{2+} - H^+$ были получены при учете значений коэффициентов активности ионов Co^{2+}, Fe^{2+} и H^+ в исследуемых растворах. Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая — Гюккеля

$$-\lg f = \frac{z_+ z_- A \sqrt{\mu}}{1 + a_0 B \sqrt{\mu}}, \qquad (15)$$

где z_+ и z_- — заряды ионов, μ — ионная сила, a_0 — диаметр гидратированного иона, A и B — константы, значения которых при температуре 20° C равны 0,5040 и $0{,}3273 \cdot 10^8$.

Значения диаметров гидратированных ионов Co^{2+} и Fe^{2+} составляют 4,80 и 4,81 Å [8] соответственно. Значения коэффициентов активности ионов H^+ и NH_4^+ были взяты из таблиц.

В табл. 3 даны значения коэффициентов активности, а также значения термодинамических констант обмена изученных нами систем.

Значение константы обмена $NH_4^+ - H^+$ рассчитывалось по константам обмена $Co^{2+} - H^+$ и $Co^{2+} - NH_4^+$, согласно очевидному равенству, вытекающему из уравнений (1) и (2):

$$K_{NH_4/H} = \frac{K_{Co/H}}{K_{Co/NH_4}}.$$

Таблица 3

Константы обмена

Системы ионов	Ионная сила растворов	$f_{Co,\,Fe}$	$f_{H,\,NH_4}$	$\frac{f_H}{f^{1/2}_{Co,\,Fe}}$	K'	$K_{термод.}$
Co^{2+} — H^+	0,1	0,606	0,767	1,02	1,395	1,41
Fe^{2+} — H^+	0,1	0,605	0,767	1,02	1,44	1,46
Co^{2+} — NH_4^+	0,05	0,674	0,74	—	—	1,39
NH_4^+ — H^+	—	—	—	—	—	1,02

Таким образом, в данной работе были получены изотермы ионообменной адсорбции, позволяющие устанавливать адсорбированные количества ионов при соответствующих равновесных концентрациях ионов в растворе. Как уже отмечалось ранее, для полноты картины процесса необходимо также установить константы комплексообразования ионов Fe^{2+} и Co^{2+} в растворах при определенных значениях pH и определенных концентрациях комплексообразователя. Кроме того, необходимо связать характеристические параметры всех равновесий с динамическими условиями движения фронтов ионов в колонке. Эти вопросы будут рассмотрены в следующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

1. Изложены общие основы равновесной стадийной ионообменной хроматографии на примере ионов кобальта и железа.

2. Измерены изотермы ионообменной адсорбции Co^{2+} — H^+, Fe^{2+} — H^+ и Co^{2+} — NH_4^+ на катионите СМ-12 с применением радиоактивных изотопов Fe^{59} и Co^{60} и получены значения констант обмена для систем Co^{2+} — H^+; Fe^{2+} — H^+; Co^{2+} — NH_4^+; NH_4^+ — H^+.

3. Для Fe^{2+} и Co^{2+} значения констант обмена по отношению к водороду довольно близки и равны соответственно 1,41 и 1,46. Это согласуется с малыми различиями в диаметрах гидратированных ионов (4,81 и 4,80 Å).

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Хроматографический метод разделения ионов. Сб. статей, ИИЛ, Москва, 1949.
2. F. H. Spedding, Discuss. Farad. Soc., № 7, 213, 1949.
3. S. G. Thompson, B. C. Harvey, G. R. Choppin a. G. T. Seaborg, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 807, 1955.
4. R. A. Glass, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 807, 1955.
5. F. H. Spedding, J. E. Powell, E. J. Wheelwright, Journ. Amer. Chem., Soc., 76, 612, 2557, 1954.
6. S. W. Mayer, E. C. Freiling, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5647, 1953.
7. F. Nelson, K. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 801, 1955; F. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 813, 1955.
8. R. H. Stokes a. K. A. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ АРГОН—АЗОТ. II

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский

Очистка технического аргона от содержащегося в нем азота производится методом ректификации [1,2], для расчета которой необходимо располагать данными о равновесных составах жидкости и пара. Такие данные были получены Хольстом и Гамбургером [3], которые в своей работе привели $T—x—y$ диаграммы для давлений 500, 760, 1000 и 1500 мм рт. ст.

Быстро растущие потребности в чистом аргоне вызывают необходимость проектирования и изготовления разделительной аппаратуры, в ряде случаев [2] работающей под повышенным давлением. Представляется целесообразным расширить область исследования рановесия жидкости и пара в системе аргон—азот и выразить экспериментальные данные в форме, наиболее удобной для выполнения инженерных расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика работы описаны в предыдущем сообщении [4].

Чистые газы. Аргон, содержащий примеси кислорода (0,1÷0,2%) и азота (до 0,5÷0,6%), подвергался дополнительной очистке от кислорода в печах с активной губчатой медью при температуре около 500°С. Таким же способом удалялись примеси кислорода из технически чистого азота. Очищенный аргон сжижался в ванне жидкого азота и затем газифицировался в стальной баллон. Очищенный азот нагнетался в баллон лабораторным компрессором через морозилку, размещенную в парах жидкого азота.

Анализ проб производился методом измерения теплопроводности. В прибор, который был ранее описан [5], внесены некоторые усовершенствования: скользящие контакты замснены 17-позиционными переключателями конструкции ВЭИ (типа ПК-17), в которых переходные сопротивления практически сведены к нулю; для повышения чувствительности системы балансировки нуля несколько увеличены сопротивления измерительного моста; в схеме применен электронный стабилизатор напряжения, обеспечивающий стабилизированное напряжение с отклонениями ±0,1% при изменении напряжения в сети на ±10%. В результате внесенных измерений точность анализа проб доведена до ±0,5%.

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ

Опыты проводились с пятью смесями различных составов. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Равновесные составы, мол. % аргона		Давление абсолютное, π, мм рт. ст.	Температура T °K	Равновесные составы, мол. % аргона		Давление абсолютное, π, мм рт. ст.	Температура T °K
в жидкости x	в паре y			в жидкости x	в паре y		
21,8	8,5	912	80,4	55,4	33,0	2329	93,0
22,6	10,5	1527	85,5	55,1	32,5	2950	96,0
22,0	10,0	2320	90,0	73,0	47,5	939	85,2
21,9	10,5	2945	92,8	73,1	50,0	1531	90,5
34,8	15,0	916	81,4	73,2	52,0	2299	95,2
37,7	17,5	1520	86,4	73,3	55,0	2948	98,5
36,3	18,0	2318	91,0	90,1	74,0	916	86,9
38,3	19,5	2945	94,1	90,2	76,0	1523	92,2
55,7	29,5	932	83,5	90,7	78,0	2323	97,6
56,1	32,5	1529	88,4	90,4	79,0	2946	100,7

ОБРАБОТКА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Методика обработки опытных данных (табл. 1) изложена в предыдущем сообщении [4]. На рис. 1 построен график $\lg \pi = f(1/T)$ для пяти изученных смесей: опытные точки для каждой смеси ложатся на прямые, расположенные между линиями для чистых аргона и азота. При помощи этого графика построены кривые $T = \varphi(x)$ для четырех давлений: 1,2; 2,0; 3,0 и 4,0 ата (рис. 2), а затем вычислены равновесные составы пара [6], на основании которых построены кривые $T = \varphi\ (y)$ для тех же давлений (рис. 2). Черными кружками нанесены опытные точки из табл. 1.

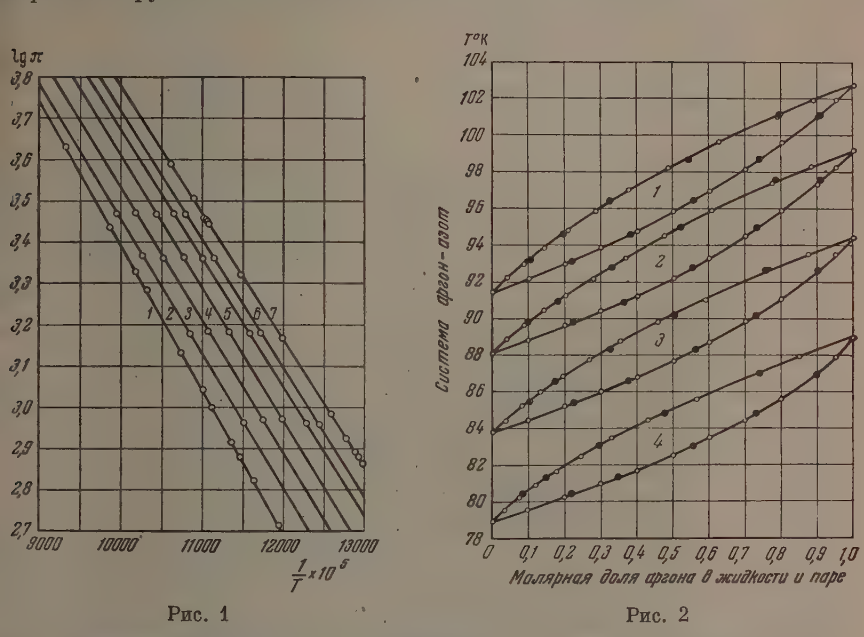


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Система аргон — азот. *1* — чистый аргон; *2* — смесь с 90,4 мол. % Ar; *3* — 73,1 мол. % Ar; *4* — 55,5 мол. % Ar; *5* — 36,8 мол. % Ar; *6* — 22,1 мол. % Ar; *7* — чистый азот

Рис. 2. Система аргон — азот. *1* — 4,0 ата (3040 мм рт. ст); *2* — 3,0 ата (2280 мм рт. ст.); *3* — 2,0 ата (1520 мм рт. ст.); *4* — 1,2 ата (912 мм рт. ст.)

Они хорошо совпадают с расчетными значениями, что позволяет использовать последние для построения диаграмм x—y, необходимых для расчета ректификационной аппаратуры.

Эти значения приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B модифицированного уравнения ван-Лаара [6] для четырех различных давлений; пользуясь ими, можно вычислить состав равновесного пара (y) для любого выбранного состава жидкости (x) на основании уравнений (5)—(7), приведенных в предыдущем сообщении [4].

Выполненные расчеты, основанные на опытных данных, показывают, что изучавшаяся система в охваченном интервале давлений не очень сильно отличается от идеальной (так же, как и система аргон — кислород); это подтверждается равенством $(A = B)$ коэффициентов уравнения ван-Лаара. Тем не менее, использование закона Рауля для расчетного определения равновесных составов недопустимо, так как получаемая при этом зависимость $T = \varphi'(x)$ существенно отлична от установленной экспериментально.

Таблица 2

Содержание аргона в жидкости x мол. %	π = 912 мм рт. ст. (1,2 ата)		π = 1520 мм рт. ст. (2,0 ата)		π = 2280 мм рт. ст. (3,0 ата)		π = 3040 мм рт. ст. (4,0 ата)	
	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %	T °K	Содержание аргона в паре y мол. %
0	78,90	0	83,80	0	88,11	0	91,40	0
10	79,58	3,48	84,44	3,84	88,84	4,10	92,16	4,17
20	80,26	7,54	85,24	8,27	89,66	8,92	92,98	8,94
30	80,96	12,26	86,00	13,37	90,42	14,05	93,88	14,43
40	81,66	17,76	86,80	19,32	91,26	20,29	94,80	20,93
50	82,50	24,40	87,72	26,53	92,24	27,66	95,86	28,50
60	83,50	32,85	88,76	35,09	93,34	36,42	97,05	37,59
70	84,46	43,04	89,88	45,66	94,56	47,22	98,21	48,31
80	85,64	56,53	91,08	59,13	95,96	60,57	99,68	62,03
90	87,00	74,20	92,64	76,64	97,45	77,68	101,13	78,78
95	87,92	85,90	93,56	87,47	98,32	88,00	102,00	88,70
100	89,00	100	94,43	100	99,22	100	102,88	100

Таблица 3

Общее давление, π, мм рт. ст.	912	1520	2280	3040
Значения коэффициентов уравнения ван-Лаара $A = B$	0,058304	0,026036	0,028256	0,012877

ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие жидкости и пара в системе аргон — азот при давлениях 912, 1520, 2280 и 3040 мм рт. ст. (1,2; 2,0; 3,0 и 4,0 ата). Получены данные о равновесных составах жидкости и пара и соответствующих им температурах для пяти различных смесей.

2. На основании экспериментально установленной зависимости температуры кипения от состава жидкости $T = \varphi(x)$ вычислены составы равновесного пара, с которыми сопоставлены опытные данные. Хорошее совпадение расчетных и опытных значений делает возможным применение уравнения ван-Лаара с коэффициентами, значения которых приведены для четырех исследованных давлений. Представленные данные позволяют построить x—y диаграммы, необходимые для расчета ректификационной аппаратуры.

Электротехнический
институт им. В. И. Ленина
Москва

Поступила
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский, Автогенное дело, № 1, 16, 1945.
2. В. М. Бродянский, А. Е. Купершмидт, О. В. Скворцова и Н. И. Столяров, Химическая пром., № 10, 21, 1953.
3. G. Holst, L. Hamburger, Zs. phys. Chem., 91, 513, 1916.
4. В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский, Журн. физ. химии, 29, 1311, 1955.
5. В. Г. Фастовский, и А. Е. Ровинский, Зав. лаб., 18, 1157, 1949.
6. A. Rose, E. T. Williams, W. W. Sanders, R. L. Heiny, a. J. F. Ryan, Ind. Eng. Chem., 45, 1568, 1953.

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев

Явления таутомерии до недавнего времени рассматривались в качестве практически единственной причины двойственной реакционной способности органических соединений. Иные представления развиваются по этому вопросу в последнее время в работах А. Н. Несмеянова [1,2], М. И. Кабачника [2,3] и др. В соответствии с этими взглядами двойственная реакционная способность может быть обусловлена не только таутомерией, но и переносом реакционного центра по цепи сопряженных связей в момент реагирования.

В соответствии с этим в ряде случаев под сомнение может быть поставлено вообще существование таутомерных превращений для многих соединений, поскольку эти представления базировались нередко исключительно на фактах двойственного реагирования. Поэтому представляет интерес изучение явлений таутомерии, в частности изучение строения соединений, «потенциально» способных к таутомерным превращениям, с целью выяснения реальности существования для этих соединений той или иной таутомерной формы.

В настоящей работе сообщаются результаты такого исследования оксипроизводных N-гетероциклического ряда (α- и γ-оксипроизводные пиридина, хинолина, пиримидина, пиридазина, триазина, тиазола и др.). Эти соединения считаются примером соединений, способных к так называемой «лактим-лактамной» таутомерии, и общепринятым является представление о существовании их в зависимости от условий в форме (I) или (II)

```
 \                 \
  N                 NH
  ‖                 |
  C — OH            C = O
 /                 /
  (I)               (II)
```

Именно с этим обычно связывается и их двойственная реакционная способность, ведущая к образованию N- и O-замещенных производных.

Однако до сих пор имеется еще сравнительно мало объективных данных, которые достаточно убедительно подтверждали бы такое представление. Поэтому вопрос о строении изучаемых соединений (по крайней мере, для многих из них) является спорным, и не всегда ясно, представлены ли эти соединения в свободном состоянии и в растворах в виде какой-либо одной из таутомерных форм или являются смесью этих форм.

Некоторые данные для отдельных таких соединений были получены при помощи физико-химических и, в частности, спектральных методов исследования. Так, Шпеккер и Гаврош [4] при помощи ультрафиолетовых спектров показали, что α- и γ-оксипиридины в спиртовых растворах существуют в пиридонной, лактамной форме. В. И. Близнюковым и В. М. Резниковым [5] было показано, что это положение может быть распространено и на растворы этих веществ в других растворителях. Аналогичные

данные были получены для растворов γ-хинолона [6]. Шот и Томпсон [7] на основании инфракрасных спектров ряда оксипиримидинов приходят к выводу о существовании некоторых из этих соединений (например, барбитуровой кислоты) в смешанной форме (наличие двух оксоиодной оксигруппы в молекуле). Для простых монооксипиримидинов было показано, что эти соединения в водных растворах существуют в оксо- или лактамной форме [8—10], в то время как для замещенных пиримидинов допускается возможность как оксо-, так и оксистроения [11]. Недавно были опубликованы данные о спектрах 2-окситиазола [12], свидетельствующие в пользу оксо-формы соединения в растворе сероуглерода.

Здесь следует отметить, что на основании некоторых данных, в частности близости ультрафиолетовых спектров оксигетероциклических соединений (пиридон, изатин) в нейтральных и щелочных растворах в некоторых работах [2,5], делается заключение о существовании таких соединений в форме полностью или в весьма значительной степени внутриионизованных молекул с «бетаиновой» группировкой

III $\overset{+}{N}$—R, ‖ C—$\bar{O}$ или $\overset{+}{N}$—R, ‖ C—$\bar{O}$ IV

Мы считаем, что многие другие данные и, в частности, данные настоящей работы не согласуются с таким представлением о строении исследуемого класса соединений и свидетельствуют о том, что, хотя соответствующая поляризация в молекуле несомненно имеет место, она весьма далека по своей степени от предельной, отвечающей формуле (III).

Нами для изучения строения оксипроизводных разных классов *N*-гетероциклических соединений были использованы инфракрасные спектры поглощения этих соединений как в свободном, кристаллическом состоянии, так и в растворах с растворителями разной степени полярности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры поглощения были получены на регистрирующем спектрометре ИКС-11 с использованием призмы из NaCl в области от 2,5 до 14 μ. Вещества в кристаллическом состоянии снимались в виде паст (суспензий) с полифторуглеводородом (область 2,5—7,5 μ) и вазелиновым маслом (область 7,5—14 μ), растворы или жидкие вещества — в виде тонких слоев от 0,001 до 0,1 мм. Концентрация растворов при съемке от 1 до 10%. Все вещества перед исследованием подвергались тщательной очистке, и их константы отвечали литературным.

Полученные результаты приведены на рисунках: по оси абсцисс отложены длины волн в микронах (μ), по оси ординат — процент пропускания; цифры при минимумах отвечают положению последних в $см^{-1}$.

В полученных спектральных данных для целей структурного анализа использовалась прежде всего область характеристических частот двойных связей (5—7μ), в частности характеристические частоты групп C = O (характеризуют лактамные или оксоформы) и характеристические полосы поглощения гетероциклов (пиридинового, хинолинового, триазинового и др.) (характеризуют лактимные или оксиформы). Использование для этих целей полос поглощения, отвечающих колебаниям групп N—H (лактамы) или O—H (лактимы) (область 2,7—3,4μ), оказалось очень затрудненным в связи с сильным смещением этих полос благодаря интенсивному межмолекулярному взаимодействию с образованием водородных связей. Это обычно не позволяло с достаточной надежностью отнести эти полосы к N—H или O—H группам. В отдельных случаях использовались и некоторые другие характерные полосы, например полосы системы C—O и др. Там, где это было возможно, надежность заключений по характеристическим полосам контролировалась путем сопоставления спектров изучаемых оксисоединений со спектрами метилированных производных, отвечающих одной и другой возможной таутомерной форме.

Анализ и использование спектральных данных в области 8—14 μ были весьма затруднены, и эта область привлекалась для рассмотрения лишь в некоторых случаях. Рассмотрение данных показывает, что в этой области часто даже у очень близких по строению соединений наблюдаются заметные различия в спектрах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что почти все исследованные α- или γ-оксипроизводные N-гетероциклического ряда существуют в свободном состоянии (в кристаллах), а также в растворах в разных растворителях в лактамной форме, с атомом водорода при кольцевом азоте и оксогруппой C = O в молекуле. Об этом свидетельствует наличие в спектрах почти всех изученных соединений интенсивных полос в области 5,8—6,2 μ(1710—1630 $см^{-1}$), отвечающих характеристическим колебаниям групп C = O. Надежность этого отнесения и всего вывода подтверждается сопоставлением для некоторых соединений их спектров со спектрами метилированных производных, имеющих зафиксированную заведомо лактамную или лактимную форму. Так, при сопоставлении спектров α-оксипиридина с его N- и O-алкильными производными [13] или α-оксихинолина с соответствующими его производными видна аналогия в спектрах оксисоединений и N-метилпроизводных и отличие их от спектров O-алкилпроизводных (рис. 1). Так, в оксисоединениях, как и в N-метилпроизводных, самыми интенсивными полосами в спектрах являются полосы 1650—1660 $см^{-1}$, отвечающие характеристическим колебаниям групп C = O; далее идут полосы, отвечающие колебаниям сопряженных двойных связей C = C в циклах 1578—1590 $см^{-1}$ и 1542—1565 $см^{-1}$. В области между 1500 и 1250 $см^{-1}$ наблюдаются лишь сравнительно мало интенсивные полосы (особенно у пиридиновых производных), далее от 1200 до 700 $см^{-1}$ опять появляются интенсивные полосы поглощения, отнесение которых, однако, становится затруднительным. Некоторые из этих полос достаточно хорошо совпадают в спектрах окси- и N-метилпроизводных (особенно в случае производных хинолина).

Совсем отличен характер спектра O-алкилпроизводных. Здесь отсутствует карбонильная полоса при 1650—1660 $см^{-1}$, интенсивные полосы, характерные для колебаний циклов, занимают участок от 1600 до 1390 $см^{-1}$, в области 1320—1240 $см^{-1}$ находится интенсивная сложная полоса (с минимумами 1320, 1288, 1272, 1254 $см^{-1}$ для α-этоксипиридина и 1315, 1273, 1255, 1240 $см^{-1}$ для α-метоксихинолина), которая связана с колебаниями групп C — O — C. В области 1200—700 $см^{-1}$ в спектрах O-замещенных производных хинолина и пиридина также имеется ряд близких полос, отсутствующих в спектрах самих окси- или N-метилпроизводных.

Следовательно, не только наличие характерной карбонильной полосы, но и сопоставление со спектрами модельных соединений приводит к выводу о лактамном строении α-оксипиридина и α-оксихинолина, которые таким образом являются α-пиридоном и α-хинолоном*.

Хотя такое полное сопоставление производилось лишь для этих двух соединений, однако из спектров других исследованных монооксигетероциклов также вытекает их лактамное строение. Спектры всех монооксисоединений (рис. 2) содержат интенсивные карбонильные полосы в области 1675—1630 $см^{-1}$, причем в α-производных эти полосы, как правило, имеют несколько более высокую частоту (1675—1650 $см^{-1}$), чем в γ-производных (1635—1630 $см^{-1}$).

---

* *Примечание при корректуре.* Аналогичные данные и выводы о строении α- и γ-окси пиридинов приведены в работе [15].

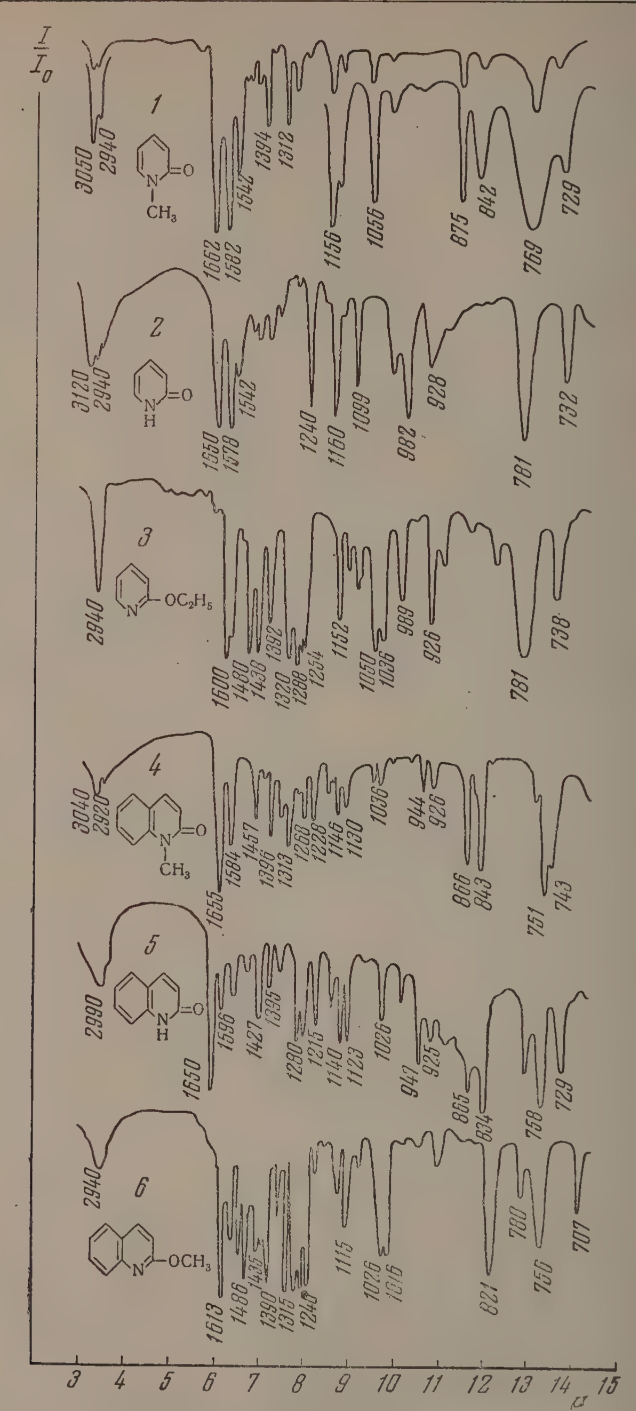


Рис. 1. Инфракрасные спектры: *1* — N-метил-α-пиридона (жидкий); *2* — α-пиридона (крист.); *3* — α-этоксипиридина (жидкий); *4*—N-метил-α-хинолона (крист.); *5*—α-хинолона (крист.); *6* — α-метоксихинолина (жидкий)

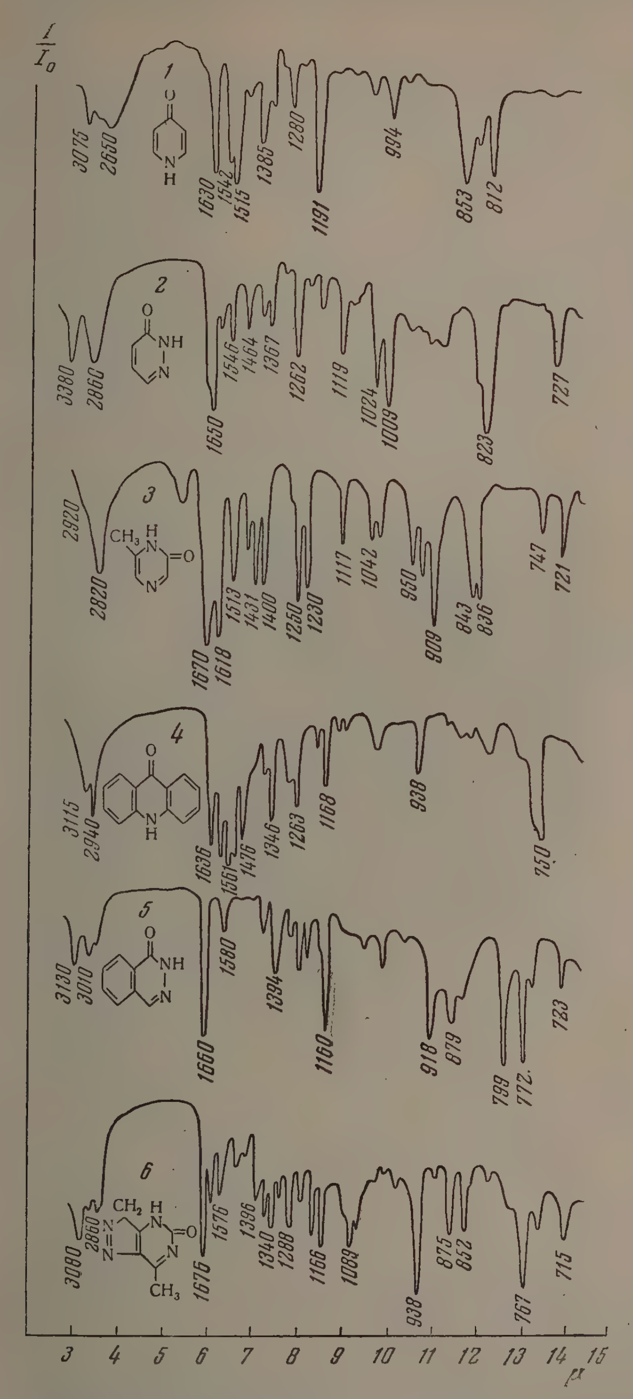


Рис. 2. Инфракрасные спектры: 1 — γ-пиридона; 2 — α-пиридазона; 3 — 6-метил-2-пиразона; 4 — акридона; 5 — α-фталазона; 6 — 7-метил-1, 2, 4,6-тетраазаинденона-5 (все в кристаллическом состоянии)

Как в α-пиридоне и α-хинолоне, так и во всех других монооксисоеди-нениях (α-пиридазон, α-фталазон, γ-пиридон, акридон, 4-метилтиазолон-2, 6-метилпиразон-2 и др.) местоположение полосы C = O в спектрах заметно смещено по сравнению с полосой C = O в кетонах (1720 $см^{-1}$), но весьма близко к положению C = O в N-замещенных амидах жирных кислот (1650 $см^{-1}$), как это и следует ожидать, поскольку все изучаемые соединения можно рассматривать как N-замещенные циклические амиды.

Следует отметить, что по литературным данным [14] наличие в качестве замещающих групп сопряженных систем двойных связей вызывает при N-замещении в амидах некоторое повышение частоты C = O, а при α-C-замещении — понижение этой частоты (по сравнению с частотой полосы C = O в N-алкилзамещенных алифатических амидах). В случае исследуемых соединений система сопряженных связей гетероциклического кольца может рассматриваться как заместитель одновременно и в N- и в α-C-положение, благодаря чему для большинства этих соединений и не наблюдается заметного отклонения характерной полосы C = O от жирноамидной.

Лишь в случае γ-оксипроизводных эта полоса снижена примерно на 20—30 $см^{-1}$ в область более низких частот. Очевидно, в этом случае аналогия с амидами отсутствует и оба α-углеродных атома (по отношению к C = O) являются атомами двойных связей (два понижающих частоту C = O заместителя в двух α-положениях). С другой стороны, для соединений, в молекулах которых в α-положении к C = O отсутствует двойная связь (C = C, C = N и т. п.), наблюдается заметное повышение частоты C = O (до 1700 $см^{-1}$ в циануровой и барбитуровой кислотах, 1686 $см^{-1}$ в диоксихиноксалине).

Следовательно, в исследуемых соединениях положение полосы C = O отвечает типичной карбонильной полосе в амидах, и смещение электронов (поляризация) в связи C = O в общем не является в какой-либо степени более резко выраженным, чем в обычных N-замещенных амидах.

Вместе с тем, хотя в амидах карбонильная группа не показывает характерных химических реакций, присущих карбонилу, например в кетонах, однако физические данные (спектры [14], дипольные моменты [16], межатомные расстояния [17]) свидетельствуют о том, что связь C = O имеет в амидах характер, близкий именно к двойной связи, лишь в некоторой степени более поляризованной и ослабленной по сравнению с такой связью в кетонах. Эти данные, как нам кажется, говорят против

представления о том, что лактамные системы типа

$$\begin{array}{l} \diagdown \\ \;N - R \\ \;| \\ \;C = O \\ \diagup \end{array}$$

в оксиге-тероциклах как таковые не существуют, а представляют собой системы «бетаиновые» с группировкой

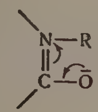
$$\begin{array}{l} \diagdown\overset{+}{} \\ \;N - R \\ \;\| \\ \;C - \overline{O} \\ \diagup \end{array}$$

Наличие в спектрах лактамов типичной карбонильной полосы C = O в области, лишь на 50—60 $см^{-1}$ смещенной относительно полосы C = O в кетонах (положение которой может быть принято за стандартное), в то время как полоса, характеризующая связь C—O̅, должна лежать в области 1200 $см^{-1}$ (т. е. на 500 $см^{-1}$ ниже наблюдаемой), свидетельствует не только против полностью внутриионизованной конфигурации

$$\begin{array}{l} \diagdown\overset{+}{} \\ \;N - R \\ \;\| \\ \;C - \overline{O} \\ \diagup \end{array}$$

, но и против изображения строения исследуемых лактамов в форме не до

конца ионизованной конфигурации типа



в которой подчеркивается большая близость реальной конфигурации молекулы к полностью ионизованной форме. Наши данные, так же как и данные по межатомным расстояниям (в молекулах α-пиридона [18], изатина [19]), находятся в большем соответствии с таким строением лактамов, которое может быть представлено в виде

$$\overset{+\delta}{N}\text{—R} \quad C{=}O^{-\delta}$$

где находит отражение факт имеющегося увеличения полярности связи C = O (по сравнению с некоторым, например кетонным, значением), но вместе с тем за основу при изображении строения молекулы берется наиболее близкая к реальному состоянию конфигурация.

Лактамное строение свойственно рассмотренным моноксипроизводным не только в твердом состоянии, но и в растворах.

В дополнение к уже упоминавшимся литературным данным по этому вопросу (главным образом данные ультрафиолетовых спектров) мы получили для растворимых соединений некоторые новые данные, касающиеся их инфракрасных спектров в растворах. Из этих данных (рис. 3) следует, что характеристика этих соединений как «карбонилсодержащих» не меняется при переходе от кристаллического состояния к нейтральным растворам, независимо от природы растворителя.

В исследованных спиртовых, хлороформенных и диоксановых растворах в области достаточной прозрачности использованных растворителей сохраняется во всех случаях интенсивная карбонильная полоса, которая обычно лишь незначительно смещается при переходе от кристаллов к раствору или от одного растворителя к другому. Эти небольшие наблюдаемые смещения в положении полосы C = O, однако, позволяют получить ценные данные о межмолекулярном взаимодействии в исследуемых веществах, которое проявляется в форме образования межмолекулярных водородных связей типа C = O...H — N.

Межмолекулярное образование водородных связей наглядно проявляется, например, при рассмотрении спектров α-пиридона в растворах диоксана разной концентрации. В диоксане карбонильная полоса пиридона (1650 $см^{-1}$ в кристаллическом состоянии) расщепляется на две ~ 1658 $см^{-1}$ и ~ 1676 $см^{-1}$, причем с ростом концентрации интенсивность более высокой частоты заметно падает, а низкой — растет. Это явление становится понятным, если учесть, что диоксан, активно образуя водородные связи с содержащим водород компонентом, разрывает обычно димерные или полимерные ассоциаты. Очевидно, что в диоксановом растворе димеры (или полимеры), в форме которых существуют молекулы α-пиридона в кристаллическом состоянии и малополярных растворителях, частично разрушаются, причем степень этого разрушения, естественно, зависит от концентрации раствора. Тогда собственно молекулам α-пиридона, не связанным в межмолекулярные ассоциаты, должна соответствовать полоса поглощения 1676 $см^{-1}$ (свободная карбонильная группа в амидах в диоксановых растворах имеет значение 1680 $см^{-1}$), а полоса 1658 $см^{-1}$ отвечает связанной водородной связью C = O группе.

В хлороформе и этиловом спирте для α-пиридона не наблюдается существенного смещения полосы C = O. Очевидно, здесь или разрыв во-

дородных связей не имеет места (растворы в хлороформе), или если он и происходит, то остается незамеченным благодаря образованию новых водородных связей между группами С = О и гидроксильными группами растворителя (растворы в спирте). В 4-метилтиазолоне-2 наблюдаются закономерности, близкие к проявляющимся в α-пиридоне, в хлороформе и спирте частоты С = О близки к «кристаллическим», в диоксане происходит разрыв водородных связей — полоса С = О смещается до 1686 см$^{-1}$.

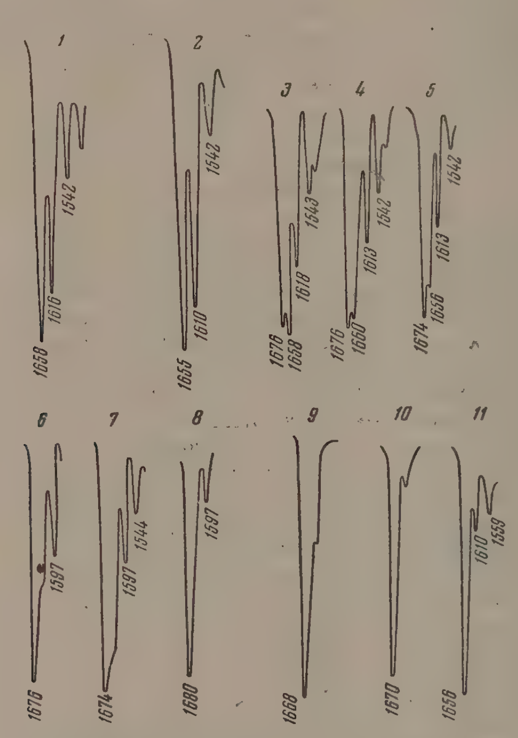


Рис. 3. Карбонильные полосы в спектрах растворов. *1* — α-пиридон в $CHCl_3$ (7%); *2* — α-пиридон в спирте (10%); *3* — α-пиридон в диоксане (8%); *4* — α-пиридон в диоксане (2%); *5* — α-пиридон в диоксане (1%); *6* — α-пирицазон в $CHCl_3$ (2%); *7* — α-пиридазон в спирте (8%); *8* — α-пиридазон в диоксане (2%); *9* — 4-метил-2-тиазолон в диоксане (2%); *10* — α-фталазон в диоксане (2%); *11* — α-хинолон в $CHCl_3$ (3,5%)

Повидимому, этот разрыв происходит несколько легче, чем в α-пиридоне — при равных концентрациях «ассоциированная» полоса С = О имеет малую интенсивность, проявляясь лишь в виде выступа на кривой.

Еще легче разрыв межмолекулярных водородных связей осуществляется в α-оксипиридазине (α-пиридазоне), который не только в диоксановом растворе, но и в хлороформе и спирте показывает в спектрах полосу С = О в области 1674—1680 см$^{-1}$ (против 1650 см$^{-1}$ в кристаллах). И в этих растворах, однако, сохраняется некоторое количество ассоциированных молекул, что проявляется в наличии изгиба в районе 1650 см$^{-1}$ на главной полосе 1674—1680 см$^{-1}$.

Для α-хинолона, α-фталазона, γ-пиридона в исследованных случаях не было обнаружено существенного влияния растворителя на полосу

$C=O$, однако эти данные весьма неполны; так, например, α-хинолон и γ-пиридон очень мало растворимы в диоксане, и поэтому исследование этих наиболее интересных растворов не могло быть произведено. Во всех этих и других исследованных соединениях образование водородных связей в кристаллическом состоянии проявляется и в сильном смещении характеристических частот валентных колебаний N — H связей в область 3150 $см^{-1}$ и ниже (вместо значения 3400—3450 $см^{-1}$, характерного для свободных

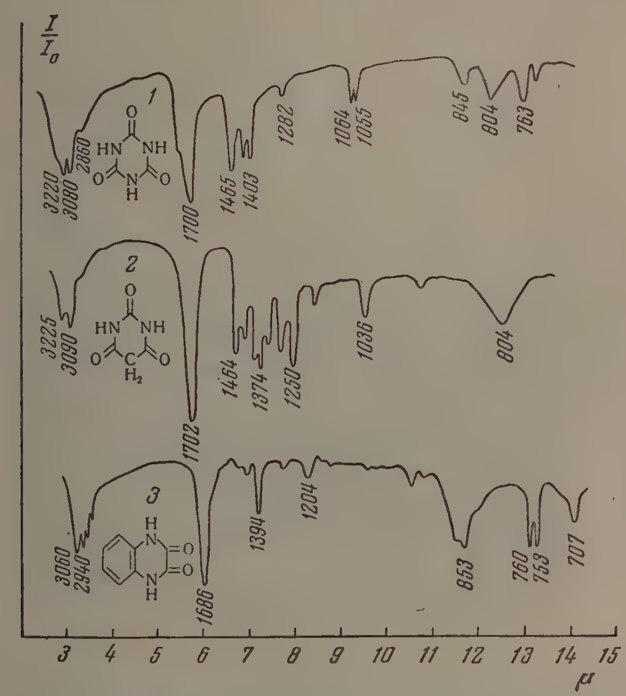


Рис. 4. Инфракрасные спектры: *1* — циануровой кислоты; *2* — барбитуровой кислоты; *3* — 2,4-диоксихиноксалина (все в кристаллическом состоянии)

N — H групп). В некоторых веществах (γ-пиридон) полосы N — H смещены даже в область ниже 2800 $см^{-1}$, что должно отвечать особенно сильному межмолекулярному взаимодействию.

Вывод о лактамном строении α- и γ-оксипроизводных гетероциклического ряда является справедливым и для многих полиоксисоединений, в которых с гетероциклическим ядром связано несколько оксигрупп, находящихся в положениях, допускающих «лактим-лактамные» перегруппировки.

Так, в спектрах триоксипроизводных пиримидинового и триазинового ряда (барбитуровая и циануровая кислоты*, рис. 4) присутствуют интенсивные карбонильные полосы в области 1700—1702 $см^{-1}$. Как видно, эти полосы заметно смещены по сравнению с амидными полосами в более высокочастотную область. Это свидетельствует об отсутствии в гетероциклическом ядре молекулы двойных связей (нет заместителей, понижающих частоту хотя бы одной из $C=O$ связей) и о наличии при каждом атоме

* В исследовании циануровой и барбитуровой кислот и их производных принимал участие С. Г. Богомолов.

азота сильных электрофильных групп (ими являются сами группы C=O), что повышает частоты C = O. Отсутствие двойных связей в ядре молекулы подтверждается и тем фактом, что в спектрах этих соединений в области 1500—1650 $см^{-1}$ не наблюдается каких-либо полос поглощения, которые можно бы отнести к двойным связям C = C или C = N. Следовательно, ни одна из карбонильных групп в этих соединениях не энолизована, и соединения являются в кристаллическом состоянии триоксопроизводными.

В связи с таким строением триоксипроизводных пиримидина и триазина понятно коренное отличие их спектров от спектров соединений, где содержатся действительно пиримидиновые и триазиновые ядра (триметокситриазин, трихлорпиримидин). В спектрах этих последних соединений триазиновому циклу отвечает интенсивная полоса поглощения в области 1570 $см^{-1}$, а пиримидиновому (в трихлорпиримидине) — в области 1540 $см^{-1}$.

Аналогичным образом удается разрешить вопрос о строении 2,3-диоксихиноксалина, в котором две окси-группы находятся при соседних атомах углерода гетероцикла. Самой интенсивной полосой в спектре является полоса 1686 $см^{-1}$ — свидетельство наличия карбонильной группы, причем высокое значение этой частоты говорит об отсутствии сопряжения C = O с двойными связями цикла. Сравнение со спектром α-хинолона, где такое сопряжение имеется, показывает, что для смешанной окси-оксоформы диоксихиноксалина

частота C = O должна была бы быть на 30—40 $см^{-1}$ ниже. В области 1600—1500 $см^{-1}$, так же как в рассмотренных выше случаях триоксипроизводных, не наблюдается заметных полос поглощения, которые можно было бы отнести к двойным связям цикла (полосы поглощения ароматической части цикла, повидимому, мало интенсивны и в этой области не проявляются).

Все это позволяет считать, что диоксихиноксалину (в кристаллическом состоянии) отвечает диоксостроение

Таким образом, лактамное строение характерно не только для монооксипроизводных гетероциклического ряда, но и для полиоксипроизводных при соседнем или чередующемся расположении окси (фактически

оксо-) групп в молекуле (системы связей —NH—CO—CO—NH— или —NH—CO—NH—CO—).

Иные закономерности наблюдаются в случае диоксипроизводных, в молекулах которых два атома азота цикла расположены рядом и разделяют атомы углерода, связанные с кислородами и для которых по аналогии

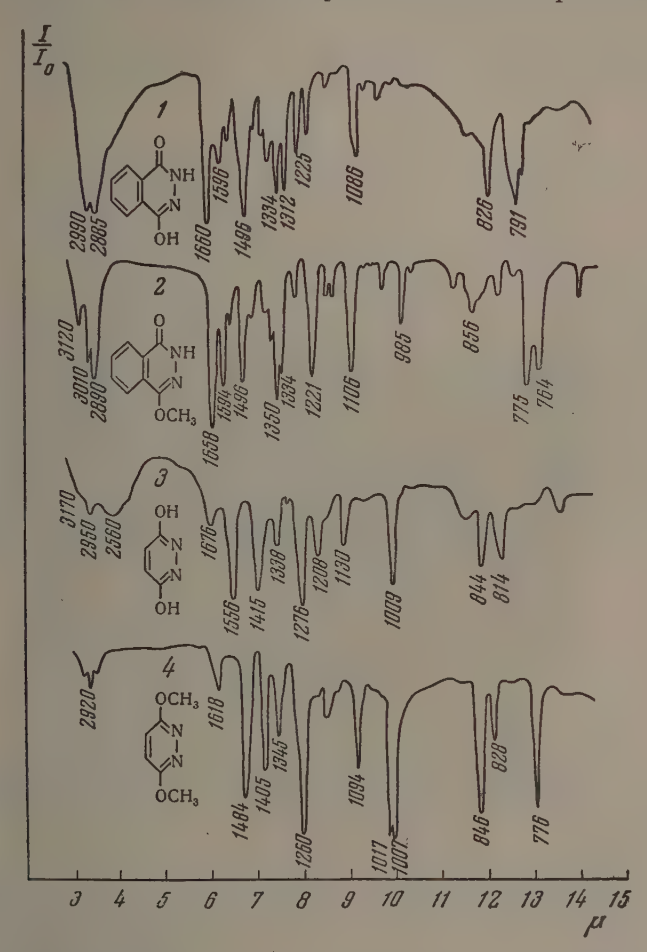


Рис. 5. Инфракрасные спектры: *1* — 1,4-диоксифталазина (4-окси-1-фталазона); *2* — 4-метокси-1-фталазона; *3* — 3,6-диоксипиридазина; *4* — 3,6-диметоксипиридазина (все в кристаллическом состоянии)

можно было ожидать систему связей —CO—NH—NH—CO—. На особенности такой системы связей указывают некоторые химические свойства этих соединений, благодаря чему в литературе этим соединениям приписывалось и диокси- [20] и окси-оксо- [20, 21] и диоксостроение [22].

В работах Арндта [23, 24], изучавшего таутомерию главным образом при помощи реакции с диазометаном, доказывается, что в указанной системе связей способна к таутомерному превращению из оксо- в оксиформу лишь одна карбониламидная группа и что соседнее расположение двух атомов азота должно облегчить «энолизацию» этой группы.

Как следует из полученных нами данных, для 1,4-диоксифталазина и 3,6-диоксипиридазина система связей —CO—NH—NH—CO— в соот-

ветствующих циклах действительно не осуществляется и, по крайней мере, одна из групп C=O энолизована.

В спектре 1,4-диоксифталазина (рис. 5) имеется полоса 1660 см$^{-1}$, характерная для C=O группы в исследуемом ряду соединений, однако эта полоса по своему положению совпадает с полосой C=O во фталазоне -1 (1660 см$^{-1}$). Это вызвало предположение, что в 1,4-диоксифталазине имеется та же система двойных связей и та же степень сопряжения C=O группы с двойными связями цикла, что и в фталазоне, что может быть, если рассматриваемое вещество является 4-окси-1-фталазоном

O
NH
N
OH

Однако в области колебаний двойных связей (1500—1650 см$^{-1}$) вид спектра фталазона-1 (сравнительно слабая полоса 1580 см$^{-1}$) заметно отличен от спектра диоксифталазина (интенсивная полоса при 1496 см$^{-1}$ и малоинтенсивные полосы при 1596 и 1556 см$^{-1}$). Это отличие могло быть обусловлено влиянием группы O—H, находящейся в молекуле в 4-положении в диоксифталазине (если он построен как 4-окси-1-фталазон) и отсутствующей в фталазоне-1. Для проверки правильности этих предположений был снят спектр 4-метокси-1-фталазона и было показано, что в спектре имеется та

O
NH
N
OCH_3

же система полос в области двойных связей, что и в диоксифталазине (полосы 1658—1660, 1594, 1544, 1496 см$^{-1}$) и, что, следовательно, 1,4-диоксифталазин в кристаллическом состоянии действительно является 4-окси-1-фталазоном.

В 3,6-диоксипиридазине спектр поглощения сильно отличается от спектров карбонилсодержащих соединений. В области карбонильных частот наблюдается лишь очень малоинтенсивная полоса (1676 см$^{-1}$), в то время как во всех карбонилсодержащих соединениях аналогичные полосы чрезвычайно интенсивны. При 1550 и 1415 см$^{-1}$ в спектре имеются интенсивные полосы поглощения, однако они находятся слишком далеко в низкочастотной области, чтобы их можно было принять за полосы C=O группы. Таким образом, исходя из спектральных данных, для 3,6-диоксипиридазина под сомнение может быть поставлено присутствие в молекуле даже одной карбонильной группы. Вытекающее отсюда предположение о диоксистроении рассматриваемого соединения подтверждается заметным сходством его спектра со спектром 3,6-диметоксипиридазина (рис. 5), особенно в области 7—10 μ, хотя совпадение полос в области двойных связей (6—7) μ менее удовлетворительно. Далее, при диоксистроении остается неясным, чем может быть обусловлена хотя и мало интенсивная, но всегда присутствующая в спектре полоса 1676 см$^{-1}$.

Во всяком случае из трех возможных конфигураций 3,6-диоксипиридазина (диокси-, оксо-окси-, диоксо-) может быть полностью отвергнута диоксоконфигурация, так как ей должна была бы отвечать в спектре интенсивная карбонильная полоса (аналогично спектрам хинонов и других

подобных соединений). Из двух оставшихся по приведенным данным вероятной является диоксиконфигурация

OH — пиридазин — OH

однако это представление может быть еще подвергнуто сомнению. Вопрос о строении диоксипроизводных пиридазина и фталазина будет нами рассмотрен в специальном сообщении.

Интересно отметить, что в области высоких частот спектр 3,6-диоксипроизводного пиридазина также обладает характерной особенностью — полосы групп О—Н (и N—Н при смешанном строении) смещены в область 2560 $см^{-1}$, т. е. примерно на 1000 $см^{-1}$ в сторону меньших значений по сравнению с полосами свободных N—Н или О—Н групп. Значит, в кристаллическом состоянии между молекулами диоксипиридазина действуют исключительно сильные водородные связи и возможно что именно это обстоятельство является причиной особенностей в спектре этого соединения, затрудняющих решение вопроса о конфигурации молекул.

К сожалению, крайне малая растворимость двух последних соединений в растворителях, пригодных для съемки инфракрасных спектров, делает невозможной изучение их строения в растворах, и все рассмотренные выше данные относятся лишь к твердому, кристаллическому состоянию.

В заключение необходимо остановиться на причинах устойчивости именно лактамных форм, в виде которых существует подавляющее большинство исследуемых соединений в разных условиях.

Мы считаем, что наблюдаемая закономерность тесно связана с кислотно-основным характером таутомерного равновесия для таутомерии α- и γ-оксигетероциклических соединений. Приложение теории кислотно-основного протолитического равновесия к таутомерии, успешно осуществляемое в работах М. И. Кабачника с сотрудниками [25, 26], приводит к выводу, что константа таутомерного равновесия определяется отношением констант кислотной (или основной) диссоциации двух таутомерных форм.

Из двух таутомерных форм оксипроизводных гетероциклов обычно значительно более кислыми свойствами должна обладать форма (I) по сравнению со (II), так как если первую форму можно уподобить в какой-то степени фенолам, константа кислотной диссоциации которых имеет порядок 10^{-10}, то (II) форме отвечают амиды, для которых константа кислотной диссоциации ниже на несколько порядков (для ацетамида [27], например, $8 \cdot 10^{-16}$). Отсюда следует что таутомерное равновесие в растворах оксипроизводных N-гетероциклического ряда должно быть сильно смещено в сторону лактамной формы, причем если учесть, что влияние растворителя не может привести к изменению константы равновесия больше чем на 1—2 порядка, то лактамная форма должна быть заведомо преобладающей, независимо от применяемого растворителя. Естественно, что обычные спектральные методы не позволяют в этих условиях обнаружить наличие второй лактимной таутомерной формы, содержание которой должно отвечать $\sim 10^{-4} - 10^{-7}$.

Для кристаллического состояния можно, повидимому, говорить о существовании большинства исследованных соединений лишь в более энергетически выгодной лактамной форме, ибо вряд ли можно допустить наличие в кристаллической решетке одновременно двух типов молекул, один из которых менее энергетически выгоден.

Однако существенное смещение равновесия в сторону лактимной формы может иметь место при переходе к таким соединениям, у которых кислотные свойства сильнее в лактамной, а не лактимной форме. Повидимому, такой случай и наблюдается в диоксипиридазине и диоксифталазине. Как это уже рассматривалось Арндтом [23, 24] в системе связей —CO——NH—NH—CO— благодаря электроотрицательности атомов кислорода групп C = O должно иметь место появление положительных зарядов на соседних атомах азота

$$-\underset{\underset{O^{-\delta}}{\|}}{C}-\overset{+\delta}{NH}-\overset{+\delta}{NH}-\underset{\underset{O^{-\delta}}{\|}}{C}$$

что приводит к облегчению отщепления протонов, связанных с этими атомами. Следовательно, можно ожидать повышения кислотности лактамной формы; она, видимо, становится большей, чем кислотность смешанной (лактим-лактамной) формы, и тогда эта последняя форма должна стать основной. Можно ожидать, что при переходе протона к кислороду (при энолизации одной из групп) распределение зарядов в молекуле изменится

$$-\underset{\underset{O^{-\delta}}{\|}}{C}-\overset{+\delta}{NH}-\overset{-\delta}{N}=\underset{\underset{\overset{+\delta}{H}-O}{|}}{C}-$$

соседнее местоположение положительных зарядов исчезнет и вторая карбониламидная группа не будет проявлять повышенных кислотных свойств.

Дальнейшее изучение подобных соединений и их таутомерных превращений должно позволить сделать заключение о том, в какой степени правильным и достаточным является указанное объяснение наблюдаемых особенностей в их поведении.

ВЫВОДЫ

1. Получены и рассмотрены инфракрасные спектры поглощения оксипроизводных *N*-гетероциклического ряда (производные пиридина, хинолина, пиримидина, пиразина, пиридазина, хиноксалина, фталазина, триазина и др.), находящихся в твердом кристаллическом состоянии и в растворах.

2. Для всех исследованных α- или γ-монооксипроизводных характерным является лактамное (оксо-) строение (как в кристаллическом состоянии, так и в растворах).

3. Для исследованных полиоксипроизводных лактамное строение наблюдается при соседнем или чередующемся расположении атомов углерода, связанных с кислородом.

Если же эти атомы разделены в цикле двумя соседними атомами азота (например, в диоксипроизводных фталазина и пиридазина), то характерной для таких соединений является, повидимому, смешанная окси-оксо-форма.

4. С точки зрения спектральных (а также иных физических) характеристик лактамная форма оксипроизводных гетероциклов не может быть представлена в виде конфигурации $-\overset{+}{N}H=C-\overset{-}{O}$, а ближе всего отвечает конфигурации

$$-NH-\underset{|}{C}=O$$

5. Существование α- или γ-оксипроизводных гетероциклов в форме лактамов (равно как и отдельные отступления от этого правила) является следствием закономерностей, обусловленных кислотно-основным характером лактим-лактамного таутомерного равновесия.

6. В кристаллическом состоянии между молекулами оксипроизводных гетероциклов существует сильное межмолекулярное взаимодействие, связанное с образованием межмолекулярных водородных связей N—H...O. В растворах малополярных растворителей это взаимодействие обычно сохраняется, в растворителях типа диоксана происходит разрыв межмолекулярных водородных связей.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Уч., зап. МГУ, 132, 5, 1950.
2. А. Н. Несмеянов и М. И. Кабачник, Журн. общ. химии, 25, 41, 1955.
3. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, сер. химич., № 1, 163, 1953.
4. H. Specker, H. Gawrosch, Ber., 75, 1341, 1942.
5. В. И. Близнюков и В. М. Резников, Журнал. общ. химии 25,1781, 1955.
6. G. F. Tucker, J. Irvin, Journ. Amer. Chem., Soc., 73, 1923, 1951.
7. L. Short, H. Thompson, Journ. Chem. Soc., 168, 1952.
8. J. Marshall, J. Walker, Journ. Chem. Soc., 1004, 1951.
9. D. Brown, L. Short, Journ. Chem. Soc., 331, 1953.
10. M. Boarland, J. McOmie, Journ. Chem. Soc., 3722, 1952.
11. E. Blout, M. Fields, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 479, 1950.
12. G. Klein, B. Prijs, Helv. Chim. Acta, 37, 2057, 1954.
13. Ю. Н. Шейнкер, В. М. Резников, ДАН, 102, 109, 1955.
14. R. Richard, H. Thompson, Journ. Chem. Soc., 1248, 1947.
15. P. Sensi, G. G. Gallo, Ann. Chimica, 44, 232, 1954.
16. J. Worsham, M. Hobbs, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 206, 1954.
17. F. Senti, D. Harker, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2008, 1940.
18. B. R. Penfold, Acta Crist., 6, 591, 1953.
19. G. Goldschmidt, F. Glewellyn, Acta Crist., 3, 294, 1950.
20. F. M. Row, A. T. Peters, Journ. Chem. Soc., 1331, 1933.
21. K. Eichenberger, R. Rometsch, J. Druey, Helv. Chim. Acta 37, 1298, 1954.
22. D. Radulescu, V. Georgescu, Bull. Soc. chim., 37, 881, 1925.
23. F. Arndt, Rev., faculté sci. Univ., Istanbul, 9A, 19, 1944.
24. F. Arndt, L. Loewe, L. Ergener, Rev. faculté sci. Univ. Istanbul, 13A, 103, 1948.
25. М. И. Кабачник, ДАН, 83, 407, 1952.
26. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, 91, 833, 1953.
27. G. Branch, J. Clayton, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1680, 1928.

АДСОРБЦИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА САЖАХ

*А. В. Киселев и И. В. Шикалова**

Адсорбция органических веществ из водных растворов на углях изучалась во множестве работ в течение более полутора столетий [1]. Однако теоретической интерпретации полученных данных мешало отсутствие точных сведений о структуре активных углей. Эти адсорбенты являются обычно неоднороднопористыми телами с большим числом тонких пор (четвертый структурный тип адсорбентов по нашей классификации [2]), поэтому при адсорбции происходит весьма неравномерное заполнение поверхности.

В связи с этим большой интерес представляет изучение адсорбции на непористых адсорбентах той же природы — графитах и сажах, в случае которых можно с гораздо большей уверенностью говорить о заполнении их поверхности, являющейся преимущественно внешней поверхностью частиц этих тел. В этом случае измеряемые величины адсорбции, выраженные, например, в м-моль/г, можно отнести к единице поверхности адсорбента и перейти таким образом к величинам абсолютным [3,4], выраженным, например, в μмоль/м^2. При этом особенно удобно изучать адсорбцию на сажах, благодаря их сравнительно большой удельной поверхности в десятки и сотни м^2/г. Исследование адсорбционных свойств поверхности саж имеет также и большую практическую важность [5].

Адсорбция паров на сажах изучалась в последние годы весьма интенсивно**. Основным результатом является установление сильного влияния химических изменений поверхности сажи на адсорбцию и теплоту адсорбции паров воды и метилового спирта. Удаление поверхностных окислов и графитирование сажевых частиц приводят к резкому снижению адсорбции этих веществ при низких и средних давлениях их паров. Даже при относительном давлении водяных паров $p/p_s = 0,95$ адсорбция в этом случае соответствует покрытию всего около 10% поверхности, в то время как окисленная поверхность сажи при той же величине p/p_s уже покрыта плотным слоем молекул воды.

Адсорбция ряда поверхностно-активных веществ на сажах и графитах из водных растворов изучалась в работах [10—16]. В наиболее подробной работе Хансена и Крейга [15] была исследована адсорбция на окисленной канальной саже «сферон-6», неокисленной саже «графон» и на графите нормальных жирных спиртов и кислот.

Величина адсорбции определялась этими авторами по обычной формуле:

$$x = \frac{V}{m}(c_0 - c), \qquad (1)$$

где c_0 и c — объемные концентрации до и после адсорбции, V — объем раствора и m — вес адсорбента. Если пренебречь поправкой на изменение объема жидкости при адсорбции, то полученные по формуле (1) величины соответствуют определению адсорбции по Гиббсу, т. е. представляют избыток адсорбируемого вещества в объеме адсорбционного слоя по сравнению с равным объемом равновесного раствора [17, 18].

В работе [15] адсорбция дана не в функции объемной концентрации, а в функции активности для смешивающихся с водою веществ и в функции относительной концентрации (близкой к активности) для ограниченно растворимых веществ, как это показано

* Исследование адсорбции спиртов и фенола выполнено в дипломной работе И. В. Шикаловой (Волковой) в Московском университете, защищенной 8 мая 1954 г.

** Литература приведена в наших работах [6—8], а также в работах [9].

а рис. 1, с целью сблизить между собой изотермы для разных членов гомологического ряда*.

На рис. 2 показаны достигнутые при таком построении результаты в области малых концентраций. Изотермы, построенные в функции активности и относительной концентрации (внизу) в области малых концентраций, действительно значительно сближаются. Однако величины адсорбции для крайних членов ряда при этом все же различаются примерно на 15%, располагаясь в последовательности, обратной прямому ряду Траубе. Это вполне естественно, так как учет через активность молекулярного поля раствора еще не достаточен для построения универсальной изотермы адсорбции, потому что остается не полностью учтенным влияние строения адсорбированных молекул на взаимодействие их с адсорбентом и между собою в адсорбционном слое.

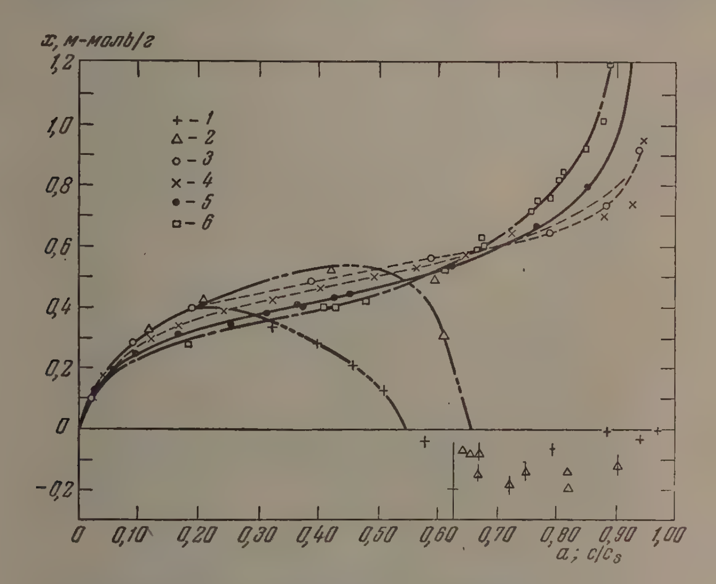


Рис. 1. Изотерма адсорбции нормальных жирных спиртов из водных растворов на саже «сферон-6» по [15]. На оси абсцисс: a — активность или c/c_s — относительная концентрация. *1* — этанол; *2* — пропанол; *3* — бутанол; *4* — пентанол; *5* — гексанол; *6* — гептанол

Поэтому для смешивающихся с водою веществ изотермы следует рассматривать прежде всего в функции концентрации в объеме. При таком построении изотерм можно определить толщину адсорбционного слоя [19, 20] и использовать теорию молекулярной адсорбции, развитую В. К. Семенченко для границы раствор — газ [21] и примененную нами к адсорбции из растворов на твердых телах [17, 20].

Мы неоднократно указывали на необходимость получения абсолютных изотерм адсорбции, рассчитанных на единицу поверхности**. Только в этом случае возможно сопоставить адсорбционные свойства любых систем адсорбент—адсорбат и сделать выводы о строении адсорбционного слоя, о расположении в нем адсорбируемых молекул.

В настоящей работе определены изотермы адсорбции из водных растворов на саже с известной поверхностью нормальных пропилового, бутилового и гексилового спиртов, фенола, резорцина, гидрохинона и флороглюцина. Эти данные, а также данные работ [11, 15] для этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового спиртов и фенола, которые

* Близость изотерм адсорбции из водных растворов нормальных бутилового и амилового спиртов на графитах и саже, построенных в функции относительных концентраций была указана и в работе [11].
** Литературу см. в работах [4, 22].

были пересчитаны на единицу поверхности адсорбентов *, послужили для построения абсолютных изотерм адсорбции всех этих веществ на окисленных и частью на неокисленных сажах и для решения вопроса об ориентации их молекул у поверхности этих адсорбентов.

Образец канальной сажи откачивался в вакууме до 10^{-3}мм рт. ст. при 800° С в течение 24 час. для удаления летучих веществ. Удельная поверхность сажи была определена Е. В. Храповой и Н. В. Ковалевой методом Б. Э. Т. по адсорбции паров азота и бензола, как в работе [7], и составляет 150 м²/г.

Жирные спирты—пропиловый, бутиловый и гексиловый и фенол—были очищены перегонкой, причем пропиловый и бутиловый спирты перегонялись на ректификационной

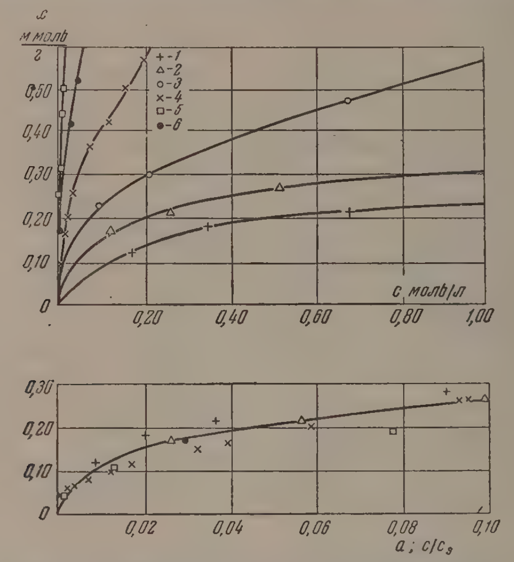


Рис. 2. Начальные участки изотерм жирных кислот из водных растворов на саже «сферон-6» по [15]. Вверху —адсорбция в функции объемных концентраций, внизу — в функции активностей или относительных концентраций. *1* — уксусная; *2* — пропионовая; *3* — масляная; *4* — валериановая; *5* — гептиловая; *6* — капроновая кислоты

колонке в 30 теоретических тарелок. Были отобраны фракции, кипящие для бутилового спирта при 117,7°, для пропилового в пределах 97,0—97,2° и для гексилового в пределах 157,0—157,5°. Плотности спиртов составляли соответственно $d_4^{20} = 0,8095$, $d_4^{20} = 0,8047$ и $d_4^{25} = 0,8183$. Для фенола была отобрана фракция, кипящая в интервале 180,5—181,5°, с температурой плавления 42°. Гидрохинон, резорцин и флороглюцин были применены марки «хч» с температурами плавления соответственно 170, 108 и 210°.

Адсорбция определялась путем измерений концентрации равновесного раствора после длительного встряхивания его с навесками сажи в запаянных ампулах. Ампулы встряхивались в термостате при 20° в течение нескольких дней; было установлено, что этого вполне достаточно для достижения равновесия.

Концентрации растворов определялись при помощи интерферометра по калибровочным кривым, выражающим зависимость показаний интерферометра от концентрации в объеме раствора *с* (м-моль/л или моль/л). При калибровке интерферометра во всех случаях, за исключением системы гексиловый спирт — вода, шкалы компен-

* В работе [12] приведены рассчитанные на единицу поверхности графитов и сажи данные работы [11] по адсорбции ряда ограниченно растворимых в воде веществ. В работе [15] приведены значения удельной поверхности примененных адсорбентов, определенные по адсорбции паров азота, однако эти данные авторами не использованы для получения абсолютных изотерм адсорбции. Такой пересчет был сделан нами.

сатора интерферометра нехватало для того, чтобы измерить полностью нужный интервал концентраций, поэтому для каждой системы было снято несколько дополнительных калибровочных кривых. Для их построения вместо растворителя в соответствующее отделение кюветы заливался заранее приготовленный эталонный раствор спиртов или фенолов с концентрацией, близкой к максимальной концентрации, которую можно измерить по отношению к чистому растворителю, и т. д.

При калибровке интерферометра для системы гексиловый спирт — вода оказалось, что этот спирт, начиная с концентрации 25 м-моль/л, образует тонкие медленно растворяюшиеся эмульсии. Поэтому необходимые для калибровки растворы были получены разбавлением приготовленного длительным выдерживанием насыщенного раствора.

Все калибровочные кривые имели вид, описанный в [23], т. е. в некотором интервале концентраций одной и той же концентрации соответствовало два отсчета по шкале компенсатора интерферометра. Разность между двумя отсчетами по шкале соответствовала ширине одной интерференционной полосы. Это приходилось учитывать при измерениях концентраций. На рис. 3 приведен пример калибровочных кривых для системы гексиловый спирт — вода.

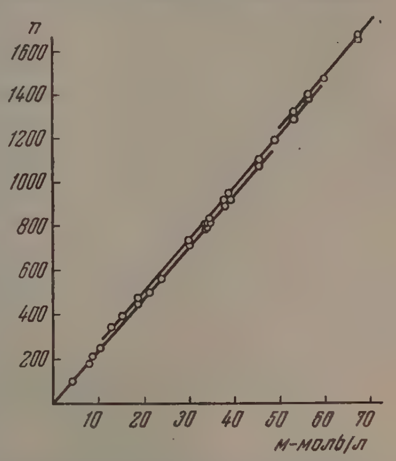


Рис. 3. Калибровочная кривая интерферометра для системы гексиловый спирт — вода. Длина кюветы 40 мм

Обычно адсорбция определялась по изменению концентрации залитого в ампулу раствора и вычислялась по формуле (1). Для достижения концентраций, близких к концентрации насыщенного раствора в равновесной жидкой фазе в случае взаимно ограниченно растворимых жидкостей или твердых фенолов, было необходимо заливать в ампулы с адсорбентом смеси, состав которых значительно превышал состав, соответствующий концентрации насыщения c_s. При работе в области больших относительных концентраций c/c_s в ампулу с адсорбентом отвешивались адсорбируемое вещество и растворитель в таких количествах, чтобы после адсорбции в растворе получить нужную величину c/c_s, вплоть до $c/c_s = 1$ и видимого расслаивания [24, 18]. Адсорбция рассчитывалась по формуле

$$x = \frac{1}{m}(n - Vc), \tag{2}$$

где m — навеска адсрбента, n —число молей адсобируемого вещества, V — объем введенной смеси и c —концентрация адсорбируемого вещества в равновесном растворе. Число молей адсорбируемого вещества, введенное в ампулу, $n = m_0/M$, где m_0— его навеска, а M — молекулярный вес. При расчете по формуле (2) делается допущение, что сумма объемов введенных в ампулу навесок адсорбируемого вещества и растворителя равна объему равновесного раствора V. Погрешность, вносимая этим допущением, не выходит за пределы точности измерений [18]. Воспроизводимость величины адсорбции пропилового спирта составляла в среднем около 0,03 м-моль/г, а ограниченно растворимых веществ около 0,01 м-моль/г.

ОПЫТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ (м-моль/г)

На рис. 4 представлена начальная часть изотермы адсорбции из водных растворов на канальной саже пропилового спирта. В соответствии с неограниченной его растворимостью в воде изотерма при больших концентрациях проходит через максимум. Большая рыхлость сажи не позволяла применить больших ее навесок, так что отношение m к V оставалось небольшим. Благодаря этому степень извлечения сажей пропилового спирта из раствора быстро падала с ростом концентрации и при концентрациях, больших 3 моль/л, становилась меньше 10%. Это увеличивало ошибку в определении адсорбции по (1), так что при $c > 5$ моль/л результаты делались ненадежными, и для их уточнения нужно дальнейшее усовершенствование методики. Максимум изотермы лежит при концентрации 4—5 моль/л.

На рис. 5 изображены полученные изотермы адсорбции ограниченно растворимых в воде бутилового и гексилового спиртов. В этом случае предельные концентрации невелики, поэтому степень извлечения не снижалась менее 20%, что обеспечивало большую точность определений адсорбции. Изотерма адсорбции бутилового спирта на примененном образце сажи, так же как и на крупнопористых углях [25] и непористых образцах графитовых тел [13, 18], является S-образной. Исследование изотермы адсорбции в интервале концентраций 200—600 м-моль/л показало, что в этой области возможен характерный волнообразный изгиб изотермы. Этот изгиб изотермы, повидимому, выходит за пределы возможных ошибок измерений, хотя это и требует дальнейшего уточнения. В случае фенола (рис. 6) был по-

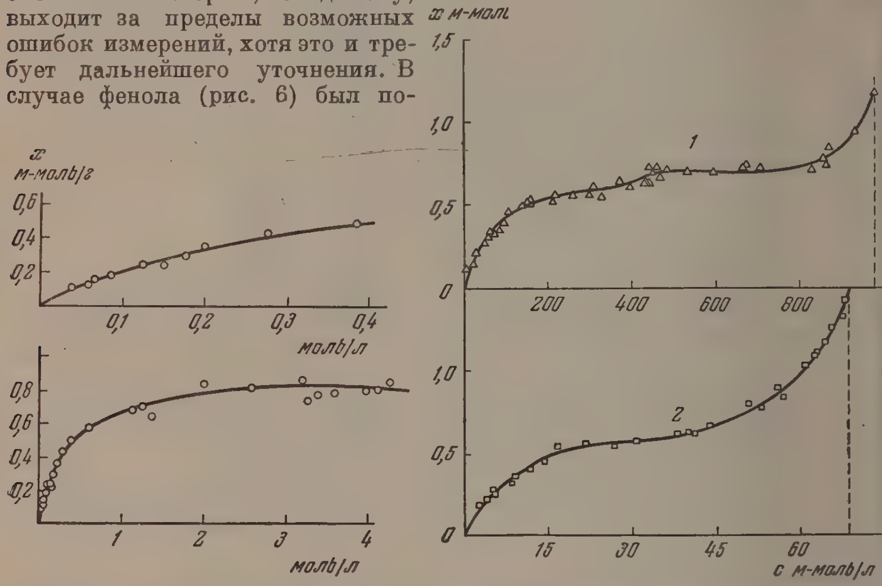


Рис. 4. Опытная изотерма адсорбции пропилового спирта из водных растворов на канальной саже. Вверху — область концентраций до 0,4 моль/л, внизу до 4 моль/л

Рис. 5. Опытные изотермы адсорбции: 1 — бутилового и 2 — гексилового спиртов из водных растворов на канальной саже. Вертикальным пунктиром обозначены концентрации насыщенных растворов

лучен и более подробно исследован такой же волнообразный изгиб в средней области концентраций. На изотерме адсорбции гексилового спирта в средней области концентраций такого изгиба не обнаружено, хотя он и может лежать в области меньших c, где при большей точности определений адсорбции (степень извлечения больше 60%) возможны значительные погрешности в определениях равновесных концентраций вследствие их малости (менее 15 м-моль/л). В работах [11, 15] таких изгибов на изотермах адсорбции спиртов не обнаружено, однако в этих работах в средней области концентраций было сделано мало измерений.

На рис. 6 представлена изотерма адсорбции фенола. Она имеет в средней области концентраций характерный волнообразный изгиб, который вряд ли можно приписать ошибкам измерений, так как в этом случае и величины адсорбции (извлечение составляло не менее 25%). и величины равновесной концентрации (от 300 до 500 м-моль/л) определялись с большой точностью.

Обнаруженный нами волнообразный изгиб на изотерме адсорбции фенола из водных растворов на саже, а может быть и бутилового спирта напоминает волнообразный изгиб на изотермах адсорбции на сажах мети-

лового спирта из паров [8], связанный с перестройкой адсорбционного слоя молекул спирта у поверхности сажи. Расчет абсолютных изотерм адсорбции показывает, что и при адсорбции из растворов причиной волнообразного изгиба на изотерме адсорбции фенола и бутилового спирта является, повидимому, переориентация молекул этих веществ у поверхности сажи. Этот вопрос ниже будет рассмотрен подробнее*.

На рис. 8 приведены изотермы адсорбции двухатомных фенолов резорцина и гидрохинона (1,3- и 1,4-диоксибензолы), а также трехатомного фенола — флороглюцина (1,3,5-триоксибензол). В первом случае сильно растворимого вещества ($c_s \approx 6,5$ моль/л) изотерма была снята лишь до $c = 1,7$ моль/л, однако при этом адсорбция уже приблизилась к максимальному значению. В случае ограниченно растворимых гидрохинона и флороглюцина изотермы сняты до концентраций, близких к насыщению.

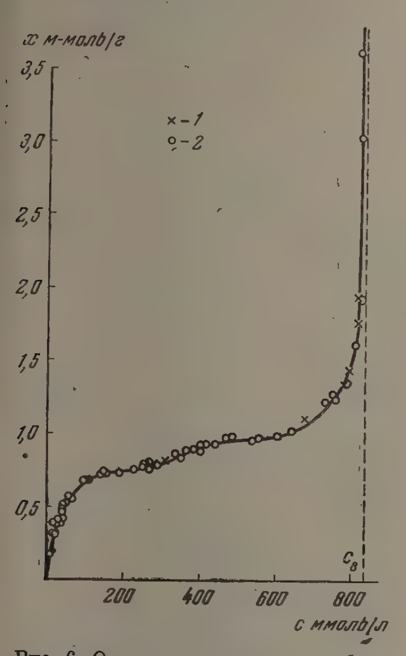


Рис. 6. Опытная изотерма адсорбции фенола из водных растворов на канальной саже: *1* — спрессованный образец; *2* — неспрессованный образец; пунктир обозначает концентрацию насыщенного раствора

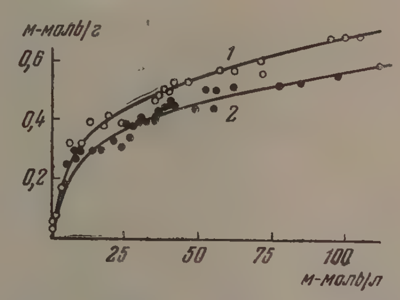


Рис. 7. Опытные изотермы адсорбции фенола из водных растворов в области малых концентраций на двух образцах канальных саж: *1* — на примененном в этой работе и *2* — на примененном в работе [16].

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ (μ-моль/м²)

Сопоставление полученных результатов между собою и с литературными данными целесообразно произвести прямо в абсолютных значениях рассчитанных на единицу поверхности саж и графитов. Поэтому в дальнейшем будут обсуждаться абсолютные изотермы адсорбции. При этом экспериментальные величины x разделены на величины удельных поверхностей s, что дает значение избытка вещества в объеме поверхностного слоя,

* В работе [16] приведена изотерма адсорбции фенола из водных растворов на канальной саже «сферон-6»; полученного нами в средней части изотермы волнообразного изгиба в работе [16] обнаружено не было, однако эта область концентраций авторами подробно не исследовалась. В области малых концентраций авторы этой работы указали на ступенчатый ход изотермы. На рис. 7 сопоставлены изотермы адсорбции фенола на этих двух сажах по нашим данным и по данным, приведенным в работе [16]. Рассмотрение этих данных, скорее, приводит к заключению о том, что отклонения от гладкой кривой почти не выходят за пределы возможных ошибок. В этом направлении нужны дальнейшие более точные опыты, так как уточнение хода изотермы в этой области могло бы дать дополнительные сведения о строении адсорбционного слоя фенола на сажах.

примыкающего к единице поверхности, по сравнению с равным объемом внутри раствора, т. е. адсорбцию $x/s = \Gamma^{(V)}$ [19].

Область малых концентраций. На рис. 9 сопоставлены полученные нами изотермы адсорбции пропилового, бутилового и гексилового спиртов на канальной саже в начальной области — вверху в функции концентрации в объеме, а внизу в функции активности a (для пропилового спирта) и относительной концентрации c/c_s (для ограниченно растворимых спиртов). Из рисунка видно, что построение адсорбции в функции

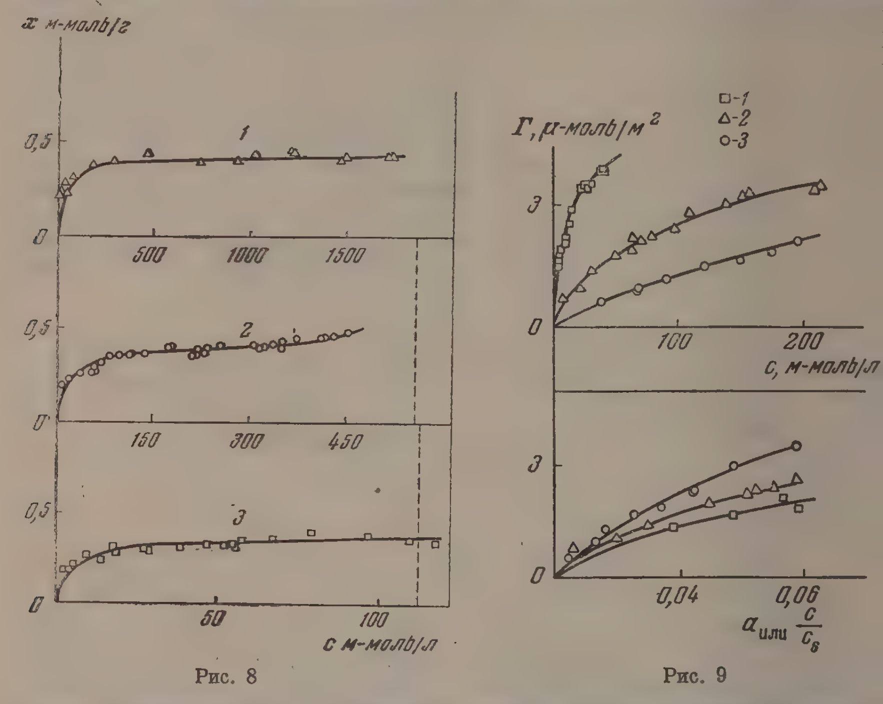


Рис. 8

Рис. 9

Рис. 8. Опытные изотермы адсорбции из водных растворов на канальных сажах: *1* — резорцина; *2* — гидрохинона; *3* — флороглюцина; пунктиры обозначают концентрацию насыщенных растворов

Рис. 9. Сопоставление начальных участков абсолютных изотерм адсорбции: *1* — гексилового, *2* — бутилового и *3* — пропилового спиртов из водных растворов на канальной саже. На оси абсцисс: вверху — концентрация в объеме раствора, внизу — активность или относительная концентрация

активности или c/c_s хотя и сближает изотермы, но не сводит их к одной универсальной. На рис. 9 внизу изотермы отчетливо располагаются в обратный ряд Траубе в соответствии с ростом размеров адсорбирующихся молекул, определяющим уменьшение числа молекул в монослое при плоской их ориентации и увеличение энергии адсорбции. Для построения универсальной изотермы адсорбции эти факторы необходимо принять во внимание наряду с активностью в растворе.

Область больших концентраций. Неограниченно растворимые спирты. Для сопоставления адсорбции низших спиртов мы воспользовались данными работы Хансена и Крейга [15], в которой адсорбция была измерена при высоких концентрациях спиртов, вплоть до концентрации чистого спирта $c = 1/V_m$, где V_m — молярный объем спирта. На рис. 1 был показан пример изотерм, приведенных в этой работе в функциях активности. Для расчета толщины адсорб-

ционного слоя τ [19, 20], применения теории молекулярной адсорбции и оценки положения макимумов изотерм [17, 20, 21], мы должны были пересчитать эти изотермы обратно в функции концентрации в объеме. Для этого рисунок работы [15] был увеличен под эпидиаскопом, после чего абсциссы точек были пересчитаны с активностей a на молярные доли N при помощи кривых зависимости активности a от N [26] и далее на концентрации в объеме c при помощи плотностей растворов. Такой пересчет, основанный в первых своих стадиях на работе с данными, опубликованными лишь в виде кривых, неизбежно связан с большими погрешностями, однако общий ход изотерм получается при этом достаточно ясным (рис. 10). В случае особо чистой сажи «графон» (полученной при 3000°), не содержащей на поверхности окислов и неразложенных органических соединений и вольных включений, изотермы идут выше, максимумы соответствуют меньшим концентрациям (что отчетливо видно для пропилового спирта), и адсорбция остается положительной при всех концентрациях вплоть до $c = 1/V_m$. В случае окисленных канальных саж (примененной нами и сажи «сферон-6» [15]) изотермы лежат ниже, максимумы сдвинуты в область больших концентраций и при величинах c, близких к $1/V_m$, адсорбция становится отрицательной. Графит DAG - 1 [15] занимает промежуточное место.

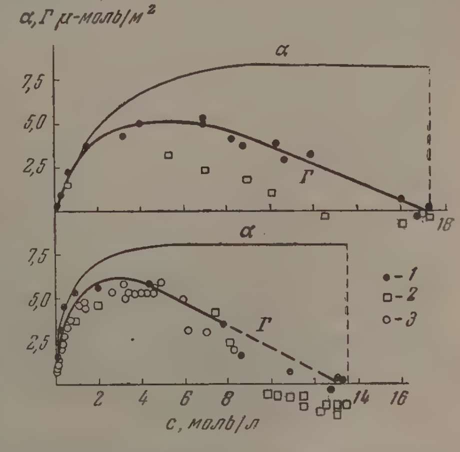


Рис. 10. Абсолютные изотермы адсорбции Г и полного содержания α этилового (вверху) и пропилового (внизу) спиртов из водных растворов на сажах: 1 — «графон» и канальных сажах: 2 — «сферон-6» [15] и 3 — примененной в этой работе; вертикальными пунктирами обозначены концентрации чистых спиртов

Эти факты находят объяснение в теории молекулярной адсорбции В. К. Семенченко [21], так как при графитировании сажи и очистке ее поверхности уменьшается ее сродство к растворителю — воде, а поэтому увеличивается разность средних молекулярных потенциальных энергий между адсорбционным слоем и раствором — Δ*, определяющая энергию адсорбции:

$$\Gamma^{(V)} = \frac{\tau e^{-\Delta/kT} c}{1 + (e^{-\Delta/kT} - 1) V_m c} - \tau c. \quad (3)$$

При $c \to 1/V_m$, $\Gamma^{(V)} \to 0$, оставаясь в случае сажи «графон» повсюду положительной, а в случае окисленной сажи и сажи «сферон-6» переходит при больших c в область отрицательных величин. Связывание некоторого небольшого количества воды полярными поверхностными комплексами канальной сажи ** остается, повидимому, возможным даже в случае кон-

---

*
$$\Delta = \psi_2^\omega - \psi_2^\alpha - (\psi_1^\omega - \psi_1^\alpha), \quad (4)$$

где ψ — средние потенциальные энергии в данном элементе объема, индексы ω и α относятся к адсорбционному слою и раствору, а индексы 2 и 1 — к преимущественно адсорбируемому веществу и растворителю.

** Уменьшение адсорбции из водных растворов пропилового спирта и пропионовой кислоты при окислении активного Угля было отмечено в работе [27].

центрированных растворов спиртов. В случае адсорбции на чистой поверхности графитированной сажи «графон» такой возможности нет.

В теории молекулярной адсорбции [21] положение максимума изотермы определяется соотношением

$$c_{\Gamma=\Gamma_{\text{макс}}} = \frac{1}{(e^{-\Delta/2kT}+1)V_m}, \qquad (5)$$

из которого следует, что при увеличении $-\Delta$ максимум смещается в область меньших c*. В случае сажи «графон» это видно при адсорбции пропилового спирта. Таким образом графитирование сажи и удаление поверхностных полярных комплексов улучшают избирательную адсорбцию спиртов из водных растворов.

Обращает далее на себя внимание сдвиг максимума в область меньших концентраций при переходе от этилового к пропиловому спирту, что также вытекает из формулы (5) в соответствии с ростом V_m. Концентрация максимума смещается при этом от 5,3 до 2,9 моль/л, что соответствует росту энергии избирательной абсорбции $-\Delta$ на 500 кал/моль на группу CH_2, что, конечно, много меньше соответствующего роста теплоты адсорбции паров благодаря ослабляющему энергию адсорбционной связи действию молекулярного поля раствора.

Изложенное показывает, что в случае адсорбции из водных растворов на саже «графон» происходит образование наиболее плотного адсорбционного слоя спиртов. Для определения полного содержания молекул спирта в адсорбционном слое надо от избыточной адсорбции $\Gamma^{(V)}$ перейти к полному их содержанию α [19]:

$$\alpha = \Gamma^{(V)} + \tau c. \qquad (6)$$

Ранее было показано [17,19,20,28], что для сильно адсорбирующихся веществ объем адсорбционного слоя, или его толщина τ, может быть найден из самой изотермы в области насыщения, когда α достигает постоянного предельного значения α_∞, а $\Gamma^{(V)}$ линейно падает с ростом c:

$$\tau = -\left(\frac{\partial \Gamma^{(V)}}{\partial c}\right)_{\alpha=\alpha_\infty}. \qquad (7)$$

Оценка величин τ на саже «графон» для этилового и пропилового спиртов приводит к 4,5 и 5,7 Å, что соответствует мономолекулярному слою молекул этих спиртов, обращенных гидроксилами к раствору. Разность величин τ составляет 1,2 Å на группу CH_2. Эта разность соответствует уже не ван-дер-ваальсовым размерам молекул, как полные величины τ, но проекции длины связи C — C, равной 1,54 Å, на ось молекулы, ориентированной несколько наклонно к поверхности сажи.

Полученные величины τ позволяют вычислить по формуле (6) изотермы $\alpha(c)$, которые также нанесены на рис. 10. Предельные величины α составляют для этилового и пропилового спиртов $8{,}_3$ и $8{,}_0$ μ-моль/м², т. е. близки друг к другу. Эти величины α_∞ соответствуют площади, занятой молекулой спирта в насыщенном адсорбционном слое

$$\omega_0 = \frac{1}{\alpha_\infty}, \qquad (8)$$

* Разность молярных потенциальных энергий Δ, вообще говоря, зависит от c; в области максимума формирование поверхностного слоя спирта уже близко к завершению, поэтому изменение концентрации существенно не изменяет плотности этого слоя.

равной $20,_0$ и $20,_7$ Å², что весьма близко к данным, получаемым для пленок нерастворимых спиртов на поверхности вода — воздух, у которой гидроксилы спиртов также обращены к воде.

В табл. 1 сведены полученные данные.

Таблица 1

Некоторые характеристики адсорбции неограниченно растворимых спиртов из водных растворов на графитированной саже

Спирты	Концентрация у максимума изотермы, моль/л	Толщина слоя $\tau = -\frac{\partial \Gamma(V)}{\partial c}$, Å	$\Delta\tau$, Å	Предельная адсорбция α_∞, μ-моль/м²	Площадь молекулы в насыщенном слое ω_0, Å²
Этиловый	5,3	4,5	1,2	$8,_3$	$20,_0$
Пропиловый	2,9	5,7		$8,_0$	$20,_7$

Приведенные данные показывают, что адсорбция этих неограниченно растворимых в воде спиртов на поверхности непористой графитированной сажи остается мономолекулярной во всей области концентраций.

Фу, Хансен и Бартель [10] исследовали изотермы адсорбции на графитах неограниченно растворимой в воде масляной кислоты в интервале концентраций до 1 моль/л. Применив к этим изотермам уравнение, аналогичное уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции паров Б. Э. Т., авторы вычислили величины емкости мономолекулярного слоя, которые оказались много меньше рассчитанных для плотной упаковки ориентированных молекул кислоты. Авторы пришли к заключению о том, что масляная кислота адсорбируется из водных растворов на графите полимолекулярным рыхлым слоем, содержащим у поверхности графита молекулы растворителя — воды.

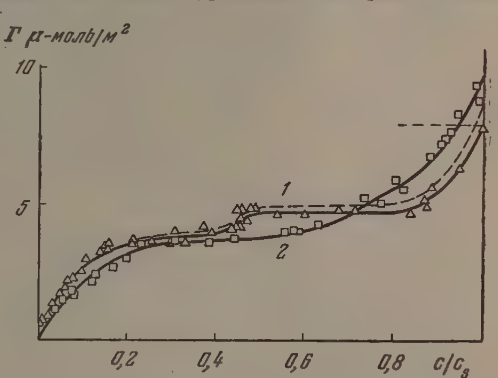


Рис. 11. Абсолютные изотермы адсорбции Г: *1* — бутилового и *2* — гексилового спиртов из водных растворов на канальной саже; пунктирная кривая — изотерма полного содержания α для бутилового спирта; горизонтальный пунктир — содержание этих спиртов в плотном монослое.

Однако случай адсорбции неограниченно растворимого адсорбата, как было показано одним из авторов настоящей работы [19], аналогичен не случаю адсорбции паров (т. е. адсорбции из объемно-расслаивающихся систем), но случаю адсорбции неконденсируемых газов, поэтому применение уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции здесь не оправдано. Полученные авторами работы [10] величины емкости монослоя являются поэтому заниженными; плотный монослой масляной кислоты из водных растворов на графитах образуется при концентрациях, соответствующих, как и в рассмотренном нами выше случае неограниченно растворимых спиртов, линейно падающей ветви изотермы после прохождения ее через максимум. В работе [10] эта область концентраций не была достигнута*.

---

* Отмеченные в этой работе изгибы на кривых зависимости коэффициента активности адсорбата в поверхностном слое от величины адсорбции, относящиеся к восходящей ветви изотермы, возможно связаны с изменением ориентации молекул масляной кислоты из положений, преимущественно параллельных поверхности графита, в положения, преимущественно наклонные к ней. На это указывают большие величины молекулярной площади у этих изгибов (35—40 Å²).

Область больших относительных концентраций. Ограниченно растворимые спирты. На рис. 11 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции бутилового и гексилового спиртов, изображенные в функции относительной концентрации *. Из рисунка видно, что почти во всей области концентраций вплоть до объемного расслаивания адсорбция остается меньше предельной величины для плотного монослоя, соответствующей 8 μмоль / м² и площади ω_0, равной около 20 Å². Это указывает на постепенную переориентацию молекул этих спиртов из положения, преимущественно параллельного поверхности сажи, в области малых концентраций в положение, преимущественно наклонное. Перегибы на изотерме бутилового спирта соответствуют по формуле (8) величинам ω, равным 40 Å² при $c/c_s = 0,3$ и 31 Å² при $c/c_s = 0,5$ — 0,8. Перегиб на изотерме гексилового спирта при $c/c_s = 0,4$ соответствует $\omega = 41$ Å². Эти величины указывают на преимущественно плоскую ориентацию этих спиртов в этой области концентраций, причем переход от $\omega = 31$ Å² для бутилового к $\omega = 41$ Å² для гексилового спирта соответствует увеличению длины молекулы на две группы CH_2, $\Delta\omega = 10$ Å².

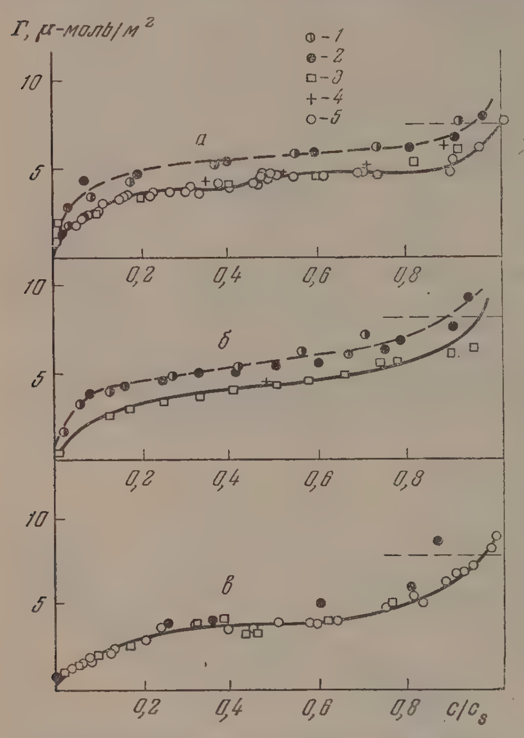


Рис. 12. Абсолютные изотермы адсорбции: *а* — бутилового; *б* — амилового и *в* — гексилового спиртов из водных растворов: *1* — на графите [11]; *2* — на саже «графон» и на канальных сажах: *3* — на «сферон-6» [15]; *4* — на саже [11] и *5* — на примененной в этой работе; горизонтальные пунктиры —содержание этих спиртов в плотном наклонно ориентированном монослое

На рис. 12 представлены полученные нами и вычисленные из литературных данных [11, 12, 15] абсолютные изотермы трех нормальных спиртов, ограниченно растворимых в воде (бутилового, амилового и гексилового) на канальных сажах и сажах «графон» **. Из рисунка видно, что графитирование сажи и в этом случае заметно увеличивает адсорбцию, которая все же остается мономолекулярной вплоть до концентраций, близких к объемному расслаиванию. В табл. 2 указаны величины молекулярных площадей ω, соответствующие перегибам изотерм адсорбции этих спиртов на саже «графон». Образование плотного монослоя ориентированных молекул ($\alpha = 8$ μмоль / м², $\omega_0 \approx 20$ Å²) происходит лишь в интервале c/c_s от 0,85 до 0,95.

---

* Благодаря большей растворимости бутилового спирта ($c_s = 0,98$ моль / л) величины α в области, близкой к насыщению, заметно превышают величины $\Gamma^{(V)}$. На рис. 11 пунктиром отмечена кривая, выражающая величины α с учетом средней толщины молекулы бутилового спирта.

** Остальные образцы саж и графитов, изученные в работах [11,12,15], дали промежуточные величины адсорбции.

Большие величины ω у перегибов изотерм указывают на первоначальную иентацию этих молекул параллельно поверхности графитированной жи *.

На рис. 13 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции фенола, дрохинона и флороглюцина. Даже в случае фенола адсорбция остается номолекулярной вплоть до больших относительных концентраций, изких к объемному расслаиванию. Волнообразный изгиб изотермы сорбции фенола соответствует изменению молекулярной площади фено- в адсорбционном слое ω от 33 до 25 Å², что указывает на уплотнение сорбционного слоя и, возможно, на изменение ориентации молекул

Таблица 2

Некоторые характеристики адсорбции ограниченно растворимых в воде спиртов на графитированной саже

Спирты	ω у перегиба изотерм, Å²	Δω, Å²
Бутиловый	26	6
Амиловый	32	5
Гексиловый	37	

енола от преимущественно плоской к преимущественно наклонной поверхности сажи. Только при значениях c/c_s, близких к 0,9, ω стано-ится равной 20 Å² (при $c/c_s = 0{,}9$ $\omega = 18{,}5$ Å²), после чего адсорбцион-ый слой фенола быстро утолщается, переходя в объемное расслаивание. связи с этим измерения адсорбции фенола на образце той же сажи, двергнутой прессованию до 20 тыс. атм., дали результаты, совпадающие изотермой на непрессованной саже; капиллярное расслаивание [24] в зорах между частицами прессованной сажи могло происходить лишь непосредственной близости к c_s.

В случае двухатомного фенола 1,4-гидрохинона и трехатомного 1,3,5-юроглюцина адсорбция оказалась вплоть до больших c/c_s много меньшей сорбции фенола; величины ω составляют для предельной адсорбции этих енолов около 60 Å². Это указывает на плоскую ориентацию молекул этих енолов даже вблизи объемного насыщения, что связано с симметричным асположением гидроксилов в их молекулах. Как видно из рис. 8, адсорб-ия несимметричного двухатомного фенола 1,3-резорцина несколько боль-е, чем гидрохинона (1,4), что связано, вероятно, с несколько большими озможностями реберной ориентации молекул резорцина (обоими гидро-силами к раствору). В случае двухатомного фенола 1,2-пирокатехина и возможности еще больше, поэтому адсорбция пирокатехина при

* Изотермы адсорбции ограниченно растворимых в воде жидкостей (объемно-рас-аивающиеся системы [19]), имеющие на крупнопористых [25] и непористых [11, 19] слях S-образную форму, в некотором интервале концентраций описываются уравне-ием полимолекулярной адсорбции паров [11, 25]. Авторы работы [11] вычислили по ому уравнению емкости монослоев на графитах и саже. Соответствующие величины олекулярных площадей ω для спиртов и кислот оказались примерно вдвое больше ве-чин ω_0 для поперечного сечения этих молекул при их плотной упаковке. Авторы ъяснили это сохранением в первом слое значительного числа молекул растворителя — ды даже при полимолекулярной адсорбции таких ограниченно растворимых веществ. Молекулы воды удерживаются в плотном адсорбционном слое, как нам кажется, шь в случае адсорбции главным образом низкомолекулярных полярных органи-еских веществ на окисленных графитах и сажах. Низкие же величины емкости моно-оя, полученные в работе [11], соответствуют, по нашему мнению, первоначальной еимущественно плоской ориентации адсорбирующихся молекул органических ве-еств.

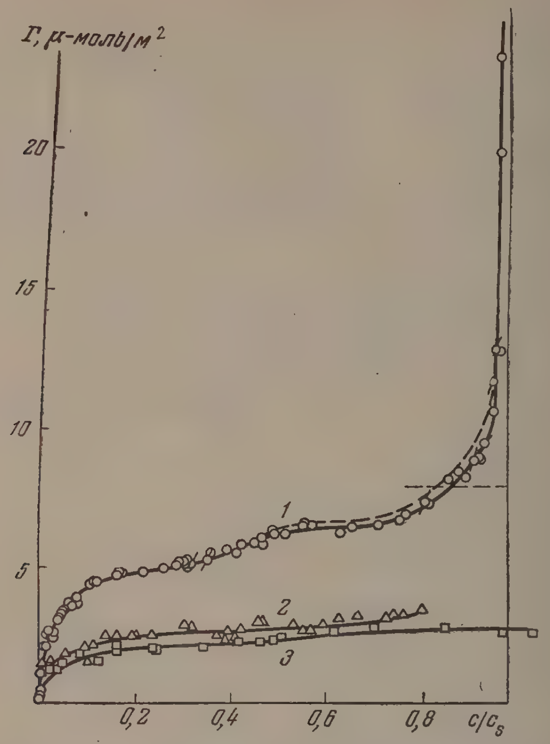


Рис. 13. Абсолютные изотермы адсорбции Г: *1* — фенола, *2* — гидрохинона и *3* — флороглюцина из водных растворов на канальной саже. Пунктирная кривая — изотерма полного содержания α для фенола

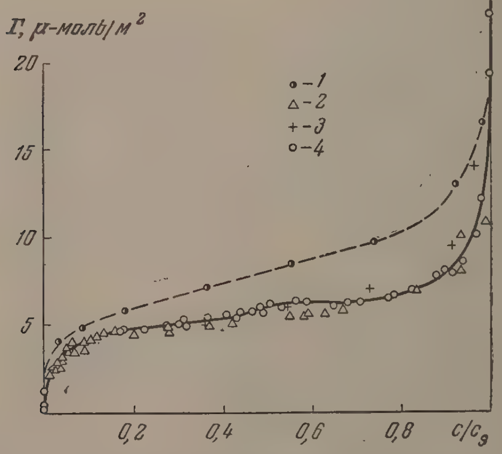


Рис. 14. Абсолютные изотермы адсорбции фенола из водных растворов: *1* — на графите [11] и на канальных сажах; 2 — «сферон-6» [16]; *3* — на саже [11] и *4* — на примененной в этой работе

больших концентрациях должна приближаться к адсорбции фенола. К сожалению, вследствие сильного окисления растворов пирокатехина на воздухе мы еще не смогли исследовать его изотерму.

Следует отметить, что между адсорбируемостью фенолов и их растворимостью нет прямой связи. При адсорбции существенную роль играет возможность различной ориентации молекул у поверхности твердого тела, связанной с различным расположением в молекуле функциональных групп.

На рис. 14 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции фенола из водных растворов на графите и канальных сажах*. Из этого рисунка видно, что графитирование сажи увеличивает адсорбцию фенола, как и в случае адсорбции спиртов.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Эльтекову за обсуждение этой работы, П. А. Тесснеру и В. Ф. Евстратову за предоставление образца сажи для этого исследования, а также Л. Д. Беляковой и И. А. Хомяковой за помощь при изготовлении рисунков.

ВЫВОДЫ

1. Измерены изотермы адсорбции из водных растворов на канальной саже нормальных пропилового, бутилового и гексилового спиртов, фенола, резорцина, гидрохинона и флороглюцина.

2. На основании этих изотерм и литературных данных определены абсолютные изотермы адсорбции из водных растворов на сажах с различной степенью графитирования для нормальных спиртов от этилового до гексилового и для фенола, а также абсолютные изотермы адсорбции резорцина, гидрохинона и флороглюцина на канальной саже.

3. Построение изотерм адсорбции в функции активности и относительной концентрации раствора сближает изотермы разных членов гомологического ряда, но не сводит их в одну универсальную вследствие особенностей их взаимодействия с адсорбентом. Построение изотерм адсорбции смешивающихся с водой спиртов в функции концентрации в объеме позволяет определить толщину адсорбционного слоя, полное содержание адсорбированного вещества в нем, площадь, занятую молекулой, смещение максимума изотермы адсорбции в область меньших концентраций с ростом молекулярного объема и с увеличением степени графитирования и чистоты поверхности сажи.

4. Отмеченные смещения максимумов изотерм адсорбции находятся в соответствии с выводами молекулярной теории адсорбции В. К. Семенченко.

5. Адсорбция на сажах и графитах жирных спиртов и фенолов, как смешивающихся с водой, так и ограниченно растворимых, остается мономолекулярной вплоть до больших концентраций. Полимолекулярная адсорбция происходит лишь в случае ограниченно растворимых спиртов и фенола при приближении к объемному расслаиванию.

6. В случае адсорбции на поверхности канальной сажи фенола и, возможно, бутилового спирта в средней области концентраций на изотермах найден волнообразный изгиб, соответствующий уплотнению упаковки молекул в адсорбционном слое. Этот изгиб, повидимому, соответствует переходу от преимущественно плоской ориентации молекул фенола у поверхности сажи к преимущественно наклонной.

7. Адсорбция многоатомных фенолов, в особенности симметричных, гидрохинона и флороглюцина, много меньше адсорбции самого фенола.

* В работе [16] для сажи «сферон-6» принята величина поверхности $s=100$ м²/г. Определение ее по адсорбции паров азота привело к $s = 125$ м²/г [7]. Эта последняя величина и была использована нами для определения абсолютной изотермы адсорбции фенола по данным работы [16].

Молекулы этих фенолов остаются ориентированными плоско к поверхности вплоть до больших относительных концентраций растворов.

8. Графитирование сажи и очистка ее поверхности увеличивают адсорбцию спиртов и фенола, которая все же остается, в основном, мономолекулярной вплоть до концентраций, близких к концентрациям чистых веществ или их насыщенных растворов.

9. Для уточнения поднятых в работе вопросов нужны дальнейшие более точные измерения, в особенности на графитированных сажах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Lowitz, Crell Ann., 1, 243, 1786.
2. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949.
3. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
4. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
5. В. В. Кельцев, П. А. Теснер, Сажа. Свойства, производство и применения, Гостоптехиздат, 1952.
6. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, 86, 95, 1952.
7. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 92, 361, 1953.
8. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 92, 105, 1185, 1953.
9. М. М. Полякова, П. А. Теснер, ДАН, 93, 855, 1061, 1953.
10. Y. Fu, R. S. Hansen, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 52, 374, 1948.
11. R. E. Hansen, Y. Fu, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 769, 1949.
12. Y. Fu, R. S. Hansen, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 1141, 1949.
13. F. E. Bartell, T. L. Thomas, Y. Fu, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 1456, 1951.
14. R. S. Hansen, W. V. Fackler, Journ. Phys. Chem., 57, 634, 1953.
15. R. S. Hansen, R. P. Craig, Journ. Phys. Chem., 58, 211, 1954.
16. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 86, 111, 1952.
17. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 22, 107, 1948.
18. А. В. Киселев, Структура адсорбентов и энергия адсорбции, Диссертация, МГУ, 1950.
19. А. В. Киселев, ДАН, 61, 657, 1948.
20. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 107, 1955.
21. В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125, 1947.
22. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Журн. физ. химии, 29, 904, 1955.
23. Физические методы органической химии, под. ред. А. Вайсбергера, т. I, ИИЛ, 1950, стр. 552.
24. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 58, 413, 1947.
25. О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 54, 141, 1946.
26. R. S. Hansen, F. A. Miller, Journ. Phys. Chem., 58, 193, 1954.
27. Б. Брунс, М. Максимова, Журн. физ. химии, 4, 554, 1933.
28. A. Kiselev, K. Shcherbakova, Acta phys. chim. URSS, S21, 539, 1946; «Сборн. работ. по физической химии», Изд-во АН СССР, 1948, стр. 225.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ ИОДА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И. А. Шека

В предыдущих сообщениях [1,2] изложен принцип предложенного нами метода исследования растворов, основанного на определении диэлектрической постоянной и поляризации растворов. Особенностью этого метода физико-химического анализа растворов является обнаружение по изменению полярности растворенных веществ новой координационной связи, являющейся следствием комплексообразования. Так как координационная (донорно-акцепторная) связь образуется парой электронов, ранее принадлежавшей одному атому, она сильно поляризована. Образующиеся при этом комплексные соединения, как правило, имеют большие дипольные моменты и высокую диэлектрическую поляризацию. Исключение составляют соединения, у которых имеются одинаковые адденды, находящиеся в трансположении.

О процессах комплексообразования, происходящих в растворе, и о составе образующихся соединений судят по отклонению найденных диэлектрической постоянной и поляризации от вычисленных по правилу смешения из диэлектрической постоянной реагирующих растворов или из поляризации взаимодействующих веществ.

Нами были исследованы системы, состоящие из хлористого иода с пиридином и хинолином, а также системы из хлористого и бромистого иода с диоксаном.

Настоящее исследование преследовало двоякую цель. С одной стороны, изучить соединения галогенидов иода с некоторыми органическими веществами. С другой стороны, учитывая то, что среди избранных объектов встречаются комплексные соединения неодинаковой прочности, получить данные, характеризующие связь между прочностью соединений и величиной отклонений поляризации и диэлектрических постоянных.

При выборе изучаемых систем учитывалось также, что среди комплексных соединений галогенов и их галогенидов с органическими соединениями имеются вещества, нашедшие в последнее время применение в органическом синтезе и в количественном органическом анализе (соединения диоксана с бромом [3], хлористый иод [4]). В связи с этим целесообразно изучить диэлектрические свойства некоторых представителей этой группы соединений.

Для измерений приготовляли смесь изомолярных растворов при разных соотношениях по Остромысленскому-Жобу. Диэлектрические постоянные измеряли по методу биений на волне 301,3 м, в ультратермостате при температуре $20 \pm 0{,}02°$С. Диэлектрическую поляризацию вычисляли по уравнению, основанному на формулах Клаузиуса — Мосотти и правиле смешения:

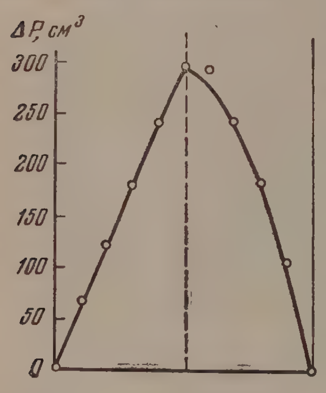
$$P_2 = \frac{1000}{n}\left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - Kd\right] + K(M_1 a + M_2 b),$$

где ε и d — соответственно диэлектрическая постоянная и удельный вес раствора, M_1 и M_2 — молекулярный вес растворенных веществ, a и b — их доли в растворе (сумма равна единице), n — молярность раствора, $K = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\cdot\frac{1}{d_0}$ — удельная поляризация растворителя.

Применявшиеся для работы вещества тщательно сушили (хинолин и пиридин над едким натром, диоксан — над металлическим натрием, хлороформ и четыреххлористый углерод — над плавленым кальцием или фосфорным ангидридом). После перегонки растворители сохранялись в запаянных ампулах.

ХЛОРИСТЫЙ ИОД С ПИРИДИНОМ И ХИНОЛИНОМ

Как известно, пиридин — хороший комплексообразователь, дающий большое число комплексных соединений с различными неорганическими и органическими веществами. Комплексообразующие свойства пиридина связаны с наличием в его молекуле донора электронов — третичного аминного азота со свободной парой электронов. Такими же свойствами обладает и второе, аналогичное пиридину, гетероциклическое азотсодержащее основание — хинолин.



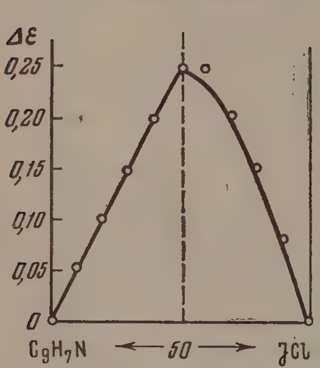


Рис. 1. Хинолин — хлористый иод в хлороформе

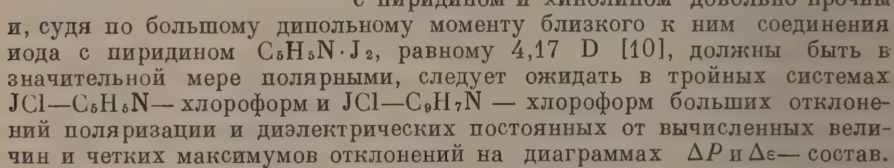
С хлористым и бромистым иодом пиридин образует ряд соединений, описанных в литературе: $C_5H_5N \cdot JCl$, $C_5H_5N \cdot 2JCl$, $C_5H_5N \cdot JBr$ и $C_5H_5N \cdot 2JBr$.

Первые работы по получению и изучению свойств соединения $C_5H_5N \cdot JCl$, согласно указаниям Пикте и Крафта [5], принадлежат Остермайеру и Дитмару. В дальнейшем это соединение было предметом исследований целого ряда авторов [6].

Физико-химическое изучение системы $JCl—C_5H_5N$ провели Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка [7], установившие, что помимо комплекса $C_5H_5N \cdot JCl$ образуется соединение $C_5H_5N \cdot 2JCl$. Последнее значительно менее устойчиво, чем комплекс $C_5H_5N \cdot JCl$: оно плавится при более низкой температуре и легче разлагается влагой воздуха и водой. Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка на основании криоскопических исследований системы $JBr—C_5HN_5$ в бензоле пришли к выводу, что соединение $C_5H_5N \cdot JBr$ в растворах также более прочно и более устойчиво, чем соединение $C_5H_5N \cdot 2JBr$ [8].

Хинолин образует с бромом, бромистым иодом и хлористым иодом соединения $C_9H_7N \cdot Br_2$, $C_9H_7N \cdot JBr$ [9] и $C_9H_7N \cdot JCl$ [5].

Так как соединения хлористого иода с пиридином и хинолином довольно прочны


и, судя по большому дипольному моменту близкого к ним соединения иода с пиридином $C_5H_5N \cdot J_2$, равному 4,17 D [10], должны быть в значительной мере полярными, следует ожидать в тройных системах $JCl—C_5H_5N$— хлороформ и $JCl—C_9H_7N$ — хлороформ больших отклонений поляризации и диэлектрических постоянных от вычисленных величин и четких максимумов отклонений на диаграммах ΔP и $\Delta\varepsilon$— состав.

Комплексы пиридина и хинолина с хлористым иодом плохо растворимы в сероуглероде и в четыреххлористом углероде, в связи с чем исследования проведены в хлороформе, растворимость в котором комплексов $C_5H_5N \cdot JCl$ и $C_9H_7N \cdot JCl$ несколько выше.

Данные табл. 1 и рис. 1 показывают, что на диаграммах имеется хорошо выраженный максимум, соответствующий соединению состава $C_9H_7N \cdot JCl$. Однако ветви кривых этой диаграммы со стороны хлористого иода имеют небольшую выпуклость, обращенную к оси состава. Такой

ид диаграммы системы JCl — хинолин может служить указанием того, что помимо соединения C_9H_7N JCl, доминирующего при данной концентрации в растворе, возможно образование и другого менее устойчивого комплекса.

Таблица 1

Диэлектрические постоянные и поляризация системы JCl — хинолин в хлороформе

Концентрация исходных растворов 0,05 моль/л

Отношение объемов реагирующих растворов $\frac{V_{хинолина}}{V_{JCl}}$	$\varepsilon_{эксп}$	$\Delta\varepsilon$	d	$P_{2_{эксп}}$, см³	ΔP, см³
10 : 0	4,878	0,0	1,4848	145,3	0,0
9 : 1	4,936	0,055	1,4855	214,2	68,6
8 : 2	4,984	0,100	1,4863	268,9	123,0
7 : 3	5,034	0,147	1,4870	325,9	179,7
6 : 4	5,088	0,198	1,4878	386,2	239,6
5 : 5	5,142	0,248	1,4886	445,4	298,5
4 : 6	5,142	0,245	1,4894	440,6	293,4
3 : 7	5,103	0,203	1,4899	392,0	244,4
2 : 8	5,056	0,153	1,4904	333,1	185,2
1 : 9	4,992	0,086	1,4909	252,7	104,7
0 : 10	4,910	0,0	1,4914	148,5	0,0

Предполагая, что между соединением $C_9H_7N \cdot JCl$ и хлористым иодом возможно дальнейшее взаимодействие, мы провели вычисления отклонения поляризации от аддитивной величины на участке кривой, прилегающей к хлористому иоду. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что максимум отклонений в системе $C_9H_7N \cdot$ $\cdot$ JCl—JCl в хлороформе приходится на эквимолекулярное соотношение, т. е. отвечает составу комплекса $C_9H_7N \cdot 2JCl$. Максимум в последней системе хорошо выражен, однако отклонение поляризации ΔP, равное 65,8 см³, намного меньшее, чем комплекса $C_9H_7N \cdot JCl$ ($\Delta P = 298{,}5$ см³), указывает на небольшую прочность комплекса $C_9H_7N \cdot 2JCl$ в хлороформенном растворе.

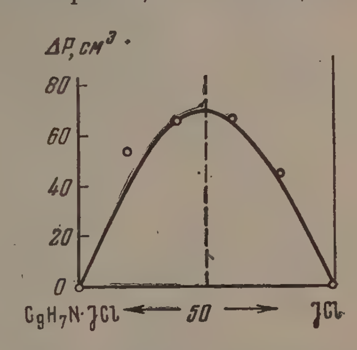


Рис. 2. Система C_9H_7N JCl — хлористый иод в хлороформе

Диэлектрические свойства системы хлористый иод — хинолин в хлороформе несколько отличаются от свойств аналогичной системы хлористый иод — пиридин в хлороформе, на которой мы подробно не останавливаемся, так как данные о ней частично были сообщены ранее [1]. В этой системе ветви диаграмм ΔP и $\Delta\varepsilon$ — состав (рис. 3) прямолинейны и пересекаются в точке максимума, отвечающего составу комплекса $C_5H_5N \cdot JCl$, и нет указаний о наличии в растворе других соединений. Вместе с тем на диаграмме плавкости системы JCl—C_5H_5N, исследованной Я. А. Фиалковым и И. Д. Музыкой [7], имеются две дистектические точки: резко выраженная, соответствующая прочному соединению $C_5H_5N \cdot JCl$, и более слабая, отвечающая соединению $C_5H_5N \cdot 2JCl$. Второе соединение, не обнаруженное нами на диаграммах диэлектрических свойств, но заметное на диаграмме плавкости бинарной системы, повидимому, образовано взаимо-

действием сильно полярной молекулы комплекса $C_5H_5N \cdot JCl$ с молекулой хлористого иода; оно менее устойчиво, чем аналогичное соединение с хинолином $C_9H_7N \cdot 2JCl$, и в хлороформенном растворе полностью распадается.

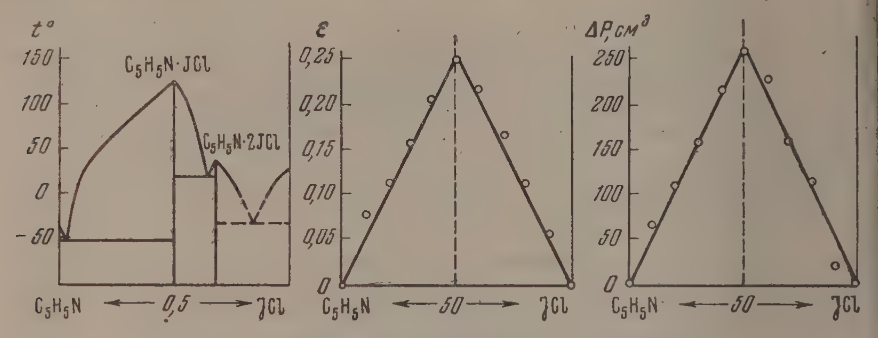


Рис. 3. Пиридин — хлористый иод в хлороформе

Из приведенных данных видно, что системы, образованные хлористым иодом с пиридином и хинолином, имеют резко выраженные максимумы на диаграммах ΔP и $\Delta \varepsilon$ — состав и большой прирост поляризации, что позволяет отнести изучаемые системы к типу рациональных систем.

ХЛОРИСТЫЙ И БРОМИСТЫЙ ИОД С ДИОКСАНОМ

Диоксан легко вступает во взаимодействие с различными веществами с образованием соединений оксониевого типа. Соединения диоксана с бромом, иодом и серной кислотой были открыты А. Е. Фаворским [11]. Рейнболд и Бой [12] установили затем соединения диоксана с галогенидами иода. В настоящее время известны такие соединения диоксана с галогенами и галогенидами иода: $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$; $C_4H_8O_2 \cdot J_2$, $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$.

Все указанные соединения выделены из диоксана кристаллизацией. Криоскопические исследования, проведенные Патерно и Спалино [13], показали, что молекулярный вес соединения диоксана с бромом в бензоле соответствует составу $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$.

Полярные свойства некоторых из указанных соединений исследовали Я. К. Сыркин и К. М. Анисимова [10]. Они установили, что дипольные моменты $C_4H_8O_2Br_2$ и $C_4H_8O_2J_2$ соответственно равны 1,30 и 0,95 D. Малая полярность этих соединений указывает на то, что в их образовании преобладающее значение имеют силы поляризационного взаимодействия.

В связи с этим соединения диоксана с галогенами или галогенидами иода не прочны, и следует ожидать, что величины отклонения ΔP или $\Delta \varepsilon$ в растворах этих соединений должны быть невелики.

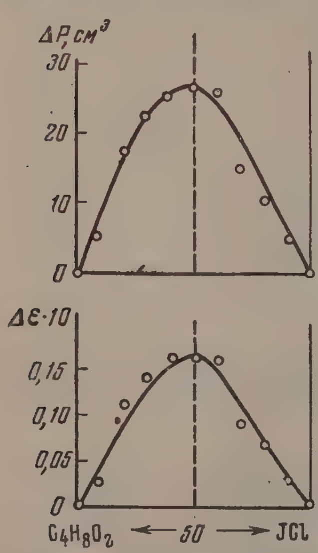


Рис. 4. Диоксан — хлористый иод в четыреххлористом углероде

Исследованию подвергались системы, состоящие из диоксана и хлористого или бромистого иода в четыреххлористом углероде.

В табл. 2, 3, 4 и на рис. 4 и 5 представлены результаты определений диэлектрических постоянных и поляризации изучаемых систем, а также их отклонения от аддитивной величины.

Таблица 2

Диэлектрические постоянные и поляризация системы JCl — диоксан в четыреххлористом углероде

Концентрация исходных растворов 0,1 моль/л

Отношение объемов реагирующих растворов $\frac{V_{C_4H_8O_2}}{V_{JCl}}$	$\varepsilon_{эксп}$	$\Delta\varepsilon$	d	$P_{2эксп}$, см³	ΔP, см³
Четыреххлористый углерод	2,242	—	1,5931	—	—
10 : 0	2,246	0,0	1,5910	26,7	0,0
9 : 1	2,252	0,003	1,5921	36,0	4,9
8 : 2	2,263	0,011	1,5933	53,4	17,9
7 : 3	2,269	0,014	1,5945	62,5	22,6
6 : 4	2,274	0,016	1,5958	69,6	25,4
5 : 5	2,278	0,016	1,5970	75,4	26,8
4 : 6	2,281	0,016	1,5982	79,4	26,5
3 : 7	2,277	0,009	1,5993	72,2	14,9
2 : 8	2,278	0,007	1,6003	73,4	10,7
1 : 9	2,277	0,003	1,6014	71,1	5,0
0 : 10	2,277	0,0	1,6025	70,4	0,0

На диаграммах ΔP и $\Delta\varepsilon$ — состав имеются ясно выраженные максимумы отклонений экспериментально найденных диэлектрических постоянных и поляризаций от вычисленных по правилу смещения, отвечающие молекулярному соотношению 1 : 1, т. е. соединениям $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$. От систем хлористый иод — пиридин или хинолин эти системы отличаются малым приростом поляризации, а также менее резкими максимумами, что связано с их малой прочностью и частичной диссоциацией образующихся комплексов в растворе.

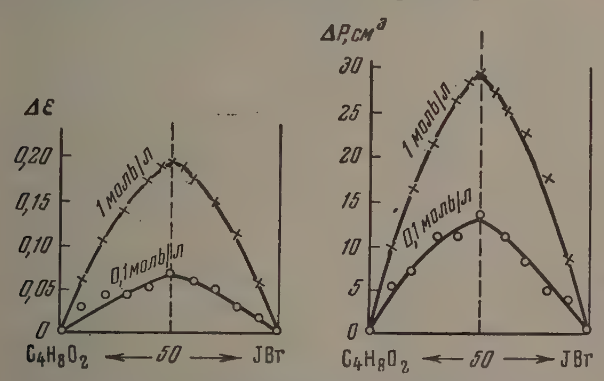


Рис. 5. Диоксан — бромистый иод в четыреххлористом углероде

Сравнительно малая прочность соединения $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ обнаруживается также в уменьшении отклонения поляризации с разведением растворов, свидетельствующем о частичном распаде комплексного соединения

Таблица 3

Диэлектрические постоянные и поляризация системы JBr — диоксан в четыреххлористом углероде.

Концентрация исходных растворов 0,1 моль/л

Отношение объемов реагирующих растворов $\frac{V_{C_4H_8O_2}}{V_{JBr}}$	$\varepsilon_{эксп}$	$\Delta\varepsilon$	d	$P_{2\,эксп}$, см³	ΔP, см³
10 : 0	2,246	0,0	1,5910	26,7	0,0
9 : 1	2,250	0,003	1,5919	33,9	5,5
8 : 2	2,252	0,004	1,5930	37,4	7,3
7 : 3	2,255	0,004	1,5940	42,7	10,9
6 : 4	2,256	0,005	1,5951	44,5	11,0
5 : 5	2,259	0,007	1,5968	48,6	13,4
4 : 6	2,259	0,006	1,5983	48,9	11,1
3 : 7	2,259	0,005	1,5998	47,4	8,8
2 : 8	2,258	0,003	1,6013	45,2	4,9
1 : 9	2,259	0,002	1,6029	46,1	4,1
0 : 10	2,258	0,0	1,6045	43,6	0,0

Таблица 4

Диэлектрические постоянные и поляризация системы JBr — диоксан в четыреххлористом углероде

Концентрация исходных растворов 1 моль/л

Отношение объемов реагирующих растворов $\frac{V_{C_4H_8O_2}}{V_{JBr}}$	$\varepsilon_{эксп}$	$\Delta\varepsilon$	ΔP, см³
10 : 0	2,298	0,0	0,0
9 : 1	2,374	0,060	9,5
8 : 2	2,432	0,102	15,9
7 : 3	2,483	0,137	21,1
6 : 4	2,532	0,171	26,0
5,5 : 4,5	2,554	0,185	27,8
5 : 5	2,572	0,195	29,2
4,5 : 5,5	2,568	0,183	27,8
4 : 6	2,564	0,171	24,6
3 : 7	2,559	0,150	22,4
2 : 8	2,544	0,119	17,8
1 : 9	2,497	0,056	8,4
0 : 10	2,457	0,0	0,0

на составные части. Так, максимальное отклонение поляризации в 1 *M* растворе в два с лишним раза выше, чем в 0,1 *M* растворе.

Небольшая прочность соединений диоксана с хлористым и бромистым иодом была констатирована ранее при исследовании условий их получения [12]. Это же подтверждают исследования оптических свойств указанных соединений в четыреххлористом углероде Л. С. Лилича и О. Е. Пресниковой [14]. Ими же найдены константы нестойкости комплексов $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ соответственно, равные $1{,}58 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}53 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом небольшая прочность соединений $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ и $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ в растворах, установленная другими методами, находит свое отражение в характере кривых на диаграммах ΔP и $\Delta\varepsilon$ — состав и в ве-

личине максимального отклонения поляризации от вычисленных значений.

Полученные данные характеризуют системы хлористого и бромистого иода в диоксане как иррациональные системы.

Интересно отметить, что при общей небольшой поляризации соединений $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ отклонения поляризации ΔP и диэлектрических постоянных $\Delta\varepsilon$ для системы диоксан—хлористый иод выше, чем для системы диоксан—бромистый иод. Это указывает на большую прочность соединения $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ (что подтверждено константами нестойкости этих соединений [14]), возможно связанную с различной степенью полярности координационной связи кислород — иод в изучаемых молекулярных соединениях. Так как донором электронов в обоих соединениях является кислород диоксана, а акцептором — иод, различие в степени полярности соединений $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ обязано атомам хлора и брома. Сродство к электрону у хлора выше (86 ккал/моль), чем у брома (84 ккал/моль), в связи с этим хлор сильнее оттягивает электроны от иода, чем бром, в результате чего соединение $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ оказывается более полярным и более прочным, чем соединение $C_4H_8O_2 \cdot JBr$.

Из сравнения величин отклонения поляризации соединений хлористого иода с пиридином, хинолином и диоксаном можно заключить, что полярность координационной связи азот — иод в соединениях $C_5H_5N \cdot JCl$ и $C_9H_7N \cdot JCl$ выше, чем полярность связи кислород — иод в соединении $C_4H_8O_2 \cdot JCl$. В таком же порядке возрастает и прочность перечисленных соединений; это указывает на связь между полярностью координационной связи и прочностью образующихся при ее участии соединений.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы диэлектрические свойства систем, состоящих из хлористого иода и диоксана, пиридина или хинолина, а также бромистого иода и диоксана в хлороформе и четыреххлористом углероде как растворителях.

2. Показано, что максимумы отклонений диэлектрических постоянных и поляризации от вычисленных соответствуют образованию в растворах определенных комплексных соединений.

3. В системах хлористый иод — пиридин и хлористый иод — хинолин в хлороформе максимумы отклонений на кривых ΔP и $\Delta\varepsilon$ — состав резко выражены, и величины их во много раз превышают отклонения в системах бромистый или хлористый иод — диоксан в четыреххлористом углероде. Сопоставление полученных величин отклонения поляризации и констант нестойкости соединений $C_4H_8O_2 \cdot JCl$ и $C_4H_8O_2 \cdot JBr$ показывают, что системы, образованные бромистым или хлористым иодом, с диоксаном следует отнести к иррациональным, а системы с хлористым иодом, пиридином и хинолином — к рациональным системам.

4. Показано, что хинолин с хлористым иодом образует два соединения: $C_9H_7N \cdot JCl$ и $C_9H_7N \cdot 2JCl$, причем соединение $C_9H_7N \cdot 2JCl$ более устойчиво в хлороформенном растворе, чем аналогичное соединение с пиридином.

Академия наук УССР
Институт общей
и неорганической химии
Киев

Поступила
14.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Шека, Изв. Сектора платины, вып. 26, 189, 1951.
2. И. А. Шека, и К. Ф. Карлышева, Укр. хим. журн., 20 247, 1954.
3. Л. А. Яновская, ДАН, 71, 693, 1950.
4. А. И. Генгринович, Укр. фарм. журн., вып. 3,15, 1940; А. И. Генгринович, Ц. И. Шах, Мед. пром., вып. 2, 3, 1943; А. И. Генгринович,

Уч. зап. Киев. ин-та усоверш. провизоров, 1, 58, 79, 87, 97, 104, 1950; Я. А. Фиалков, А. И. Генгринович, Ф. Е. Каган, Рефераты докладов на Совещании по классическим методам анализа, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 40.
5. A. Pictet, G. Krafft, Bull. Soc. chim., [3], 7, 72, 1892.
6. W. J. Sell, F. W. Dootson, Journ. Chem. Soc., 75, 979, 1899; A. Mouneyrat, C. R., 136, 1470, 1903; L. D. Andrieth, E. J. Birr, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 670, 1933; K. Gleu, W. Jagemann, Zbl., 2, 1343, 1936; Lappi, Fernandez, Zbl., 1, 1506, 1940.
7. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, Журн. общ. химии, 18, 1205, 1948.
8. Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, Изв. Сектора физ.-хим. анализа 19, 314, 1949.
9. A. Mouneyrat, C. R., 136. 1470, 1903..
10. Я. К. Сыркин и К. М. Анисимова, ДАН, 59, 1457, 1949.
11. А. Е. Фаворский, ЖРФХО 38, 747, 1906.
12. H. Reinboldt u. R. Boy, Journ. prakt. Chem., 2, 129, 373, 1931.
13. E. Paterno, R. Spalino, Zbl., 1, 1103, 1907.
14. Л. С. Лилич и О. Е. Пресникова, Уч. зап. ЛГУ, серия химическая, вып. 12, 3, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ НА МИКРОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин

В работах А. В. Киселева и сотрудников [1], А. Н. Теренина и Н. Г. Ярославского [2] были исследованы адсорбционные свойства и структура микропористого стекла, приготовленного по методу И. В. Гребенщикова и О. С. Молчановой [3], и измерен его спектр в ближайшей инфракрасной области от 1 до 2,5 μ. Было установлено, что активная поверхность микропористого стекла выстлана гидроксильными группами

```
    H         H
    |         |
    O         O
  — | — — — — | — — — — —
 —Si—O—Si—O—Si—
    |         |        / \
    O         O       O   O
    |         |        \ /
 —Si—O—Si—O—Si—
```

первый обертон валентного колебания которых имеет частоту 7326 $см^{-1}$: ему соответствует очень узкая интенсивная полоса поглощения. Вторая полоса средней интенсивности 4540 $см^{-1}$ была отнесена к колебаниям тетраэдрических групп $(SiO_2)_n$ стекла. Адсорбция на микропористом стекле молекул H_2O из паров приводила к появлению новых полос поглощения: 7140 $см^{-1}$ (адсорбированные молекулы воды), 6850 $см^{-1}$ (капиллярно-конденсированная фаза) и 5260 $см^{-1}$ (комбинация $\nu + \delta$ адсорбированных молекул). Представляло интерес провести спектральное исследование адсорбции воды на микропористом стекле в области основных частот валентных колебаний групп OH (3100—3800 $см^{-1}$).

С этой целью была изготовлена вакуумная кювета (рис. 1), представляющая собой запаянную трубку (диаметром 25 мм) из тугоплавкого стекла, в которую помещался исследуемый образец микропористого стекла в виде пластинки, предварительно прокаленной на воздухе при 400—500° C в течение 1—2 час. для выжигания органических загрязнений поверхности. В отростки заливались жидкие H_2O и D_2O. Путем поворота всей трубки на шлифе ее верхний конец с находящимся внутри образцом помещался в печь и кювета откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст. После двухчасовой тренировки образца в вакууме при температуре печи 450—500° C и обезгаживания жидкостей в отростках кювета переворачивалась на шлифе и образец перебрасывался в другой конец трубки, снабженный двумя флуоритовыми окошками, после чего кювета отключалась от вакуумной системы и устанавливалась у входной щели инфракрасного спектрометра (ИМ-1, ИСП-14б или ИКС-11). Обработанные прокаливанием в вакууме образцы микропористого стекла имеют вид прозрачных (при толщине $\sim$ 0,5 мм) или слегка матовых голубовато-белых пластинок.

Дозированное введение паров H_2O и D_2O в кювету производилось из отростков с жидкостью через перепускной объем. Малые упругости паров H_2O и D_2O получались путем погружения отростков в охлаждающую смесь определенной температуры.

Инфракрасный спектр чистого, прокаленного в вакууме микропористого стекла представлен на рис. 2. Измерения в области 2000—3800 $см^{-1}$ производились на спектрометре ИКС-11 с призмой LiF, в области 4000—10000 $см^{-1}$ на однолучевом регистрирующем инфракрасном монохроматоре ИМ-1 (конструкции лаборатории) с призмой из кварца. Процент-

ные кривые получены соответствующим пересчетом (точность $\approx 5\%$). Градуировка приборов по частотам была выполнена с использованием последних данных, опубликованных в литературе [4] и обеспечивала точность $\Delta\nu/\nu \approx 0{,}05\ \%$.

Как видно из рис. 2, в области основных частот колебаний групп OH наблюдается лишь одна интенсивная и узкая полоса поглощения 3749 $см^{-1}$, которую естественно приписать колебаниям свободных поверхностных групп OH микропористого стекла. Их первый обертон (7326 $см^{-1}$) был найден ранее Н. Г. Ярославским [2].

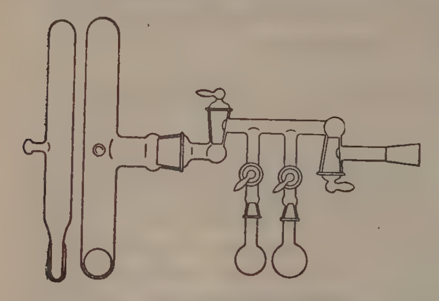


Рис. 1. Кювета для вакуумной тренировки и проведения адсорбционных спектральных измерений с образцами микропористого стекла

Рис. 3 иллюстрирует изменения в спектре образца толщиной 0,2 мм при впуске паров H_2O упругостью 1 и 4 мм рт. ст. (кривые получены на спектрометре ИСП-14б с призмой NaCl). Полоса 3749 $см^{-1}$ практически остается без изменений, но появляются новые полосы: 3670 $см^{-1}$ и широкая полоса с двумя максимумами 3270 и 3405 $см^{-1}$. (Заметим, что при дальнейшей адсорбции поглощение увеличивается, и эти два максимума сливаются в одну широкую полосу с максимумом у 3400—3450 $см^{-1}$.) После 1 часа откачки паров H_2O при 20° С полосы 3270 и 3405 $см^{-1}$ пропадают, а полоса 3670 $см^{-1}$ частично остается. Аналогичные изменения поглощения образцов толщиной 8 мм наблюдались нами в обертонной области спектра в согласии с результатами Н. Г. Ярославского [2].

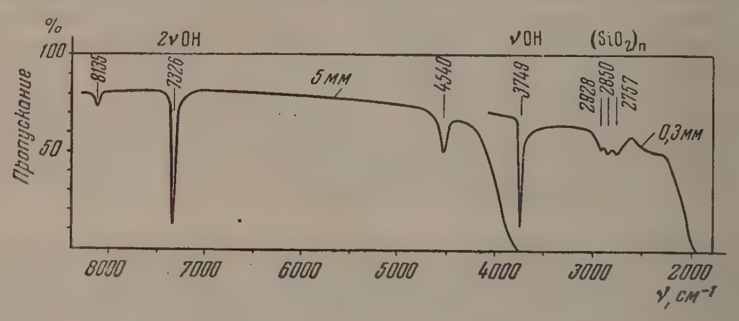


Рис. 2. Инфракрасный спектр микропористого стекла, прокаленного в вакууме при 450° С в течение 2 час.

Образцы микропористого стекла, вынесенные из вакуума на воздух, быстро адсорбируют атмосферные пары воды и уже при толщине 0,7 мм полностью поглощают в области 2900—3700 $см^{-1}$ (рис. 4; здесь кривые поглощения измерены при низкой дисперсии на спектрофотометре «Бекмана» с призмой NaCl). При прокаливании образцов на воздухе поглощение уменьшается и выявляются два максимума: 3749 и 3450 $см^{-1}$. При вакуумной обработке полоса 3450 $см^{-1}$ пропадает практически полностью, а полосы 3749 и 4540 $см^{-1}$ начинают уменьшаться по интенсивности лишь при температурах прокаливания выше 700° С. На полосы в области 2000—3000 $см^{-1}$ прокаливание практически не влияет.

Сопоставляя все эти результаты (рис. 2—4) и используя литературные данные [2, 5], можно дать следующую интерпретацию наблюдавшимся полосам поглощения:

3749 и 7326 $см^{-1}$ — основная частота и первый обертон колебаний свободных групп —OH поверхности микропористого стекла ($\nu\ OH_{св}$ и $2\ \nu\ OH_{св}$).

3670 и 7140 $см^{-1}$ — основная частота и первый обертон колебаний возмущенных групп— OH, . . . адсорбированных молекул H_2O (ν OH. . . и 2 ν OH. . .)

3450 и 6850 $см^{-1}$ — основная частота и первый обертон колебаний молекул H_2O в жидкой или капиллярно-конденсированной фазе ($\nu\ OH_{ж}$ и $2\ \nu\ OH_{ж}$).

4540 $см^{-1}$ — составная частота: $\nu\ OH_{св} + \nu$ SiO.

5260 $см^{-1}$ — составная частота: ν OH. . . + δOH. . . (комбинация валентного и деформационного колебаний возмущенных групп OH. . . адсорбированной воды).

8135 $см^{-1}$ — составная частота; $2\nu\ OH_{св} + \nu$ SiO.

10680 $см^{-1}$ — второй обертон валентных колебаний свободных групп OH поверхности микропористого стекла ($3\nu\ OH_{св}$).

2000—3000 $см^{-1}$ — полосы поглощения тетраэдрических групп $(SiO_2)_n$ структуры микропористого стекла.

Эта интерпретация основывается на следующих соображениях.

Полосы 3670 и 3450 $см^{-1}$ наблюдаются в спектре микропористого стекла лишь в присутствии паров H_2O. Полоса 3450 $см^{-1}$ совпадает по положению с соответствующей полосой поглощения жидкой воды и, следовательно, принадлежит капиллярно-конденсированной фазе. Появле-

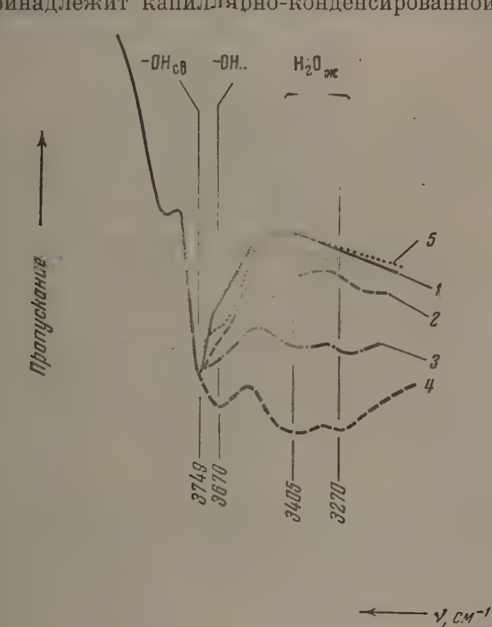


Рис. 3. Полосы поглощения, наблюдаемые в спектре микропористого стекла при адсорбции на нем воды. *1* — обезвоженное в вакууме микропористое стекло толщиной 0,2 мм; *2* — после впуска 1 мм паров H_2O; *3* — через 10 мин. после впуска паров H_2O; *4* — после впуска 4 мм паров H_2O; *5* — после откачки в течение 1 часа при 20° С

ние в этой полосе отдельных максимумов 3270 и 3405 $см^{-1}$, повидимому, не случайно. Такие же максимумы наблюдаются в полосе поглощения жидкой воды в тонком слое [6]. Полоса 3450 $см^{-1}$ очень «чувствительна» к откачке и нагреванию, что легко объясняется сравнительно слабой связью капиллярно-конденсированной фазы с поверхностью микропористого стекла, Адсорбированные молекулы H_2O прочнее связаны с поверхностью и непосредственно взаимодействуют с ней. Возмущением

колебаний молекул H_2O адсорбцией обусловлено появление полосы 3670 см$^{-1}$ (и обертона 7140 см$^{-1}$), которые сохраняются в спектре и после откачки конденсированной фазы (кривая *5* рис. 3). Адсорбированную воду можно удалить лишь вакуумной тренировкой образца при температурах выше 300° С.

Полоса 4540 см$^{-1}$ при адсорбции паров H_2O и прокаливании образцов до температур не выше 500° С очень незначительно изменяется по интенсивности. Но при высокотемпературном прокаливании (750° и выше) она исчезает полностью, (кривые *5*, *6* рис. 4). Особенно наглядно это видно

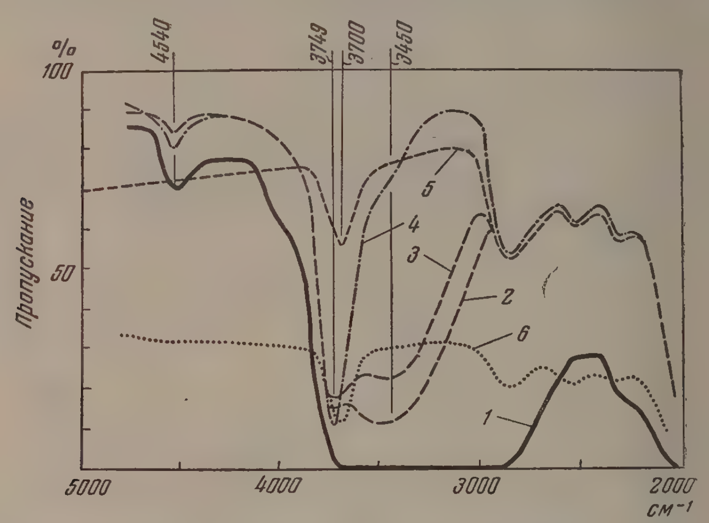


Рис. 4. Полосы поглощения образца микропористого стекла толщиной 0,7 мм. *1* — на воздухе; *2* — после прокаливания на воздухе 1 ч. 20 м. при 350° С; *3* — то же 10 час. при 500° С; *4* — после прокаливания в вакууме 6 час. при 400° С; *5* — после прокаливания на воздухе 2 часа при 750° С; *6* — после прокаливания в водородном пламени 30 мин. при 1200° С

на рис. 5, где даны результаты измерений поглощения образца толщиной 4 мм. Следовательно, полоса 4540 см$^{-1}$ обусловлена в какой-то мере наличием в образце микропористого стекла групп OH. Можно допустить, что она является составной частотой $\nu\,OH_{св} + \nu\,SiO$. Тогда для $\nu\,SiO$ по-

Таблица 1

Сравнение частот колебаний групп OH (в см$^{-1}$)

Вид колебаний	Пары H_2O *	Микропористое стекло: поверхн. группы —OH	Микропористое стекло: адсорбир. H_2O	Жидкая H_2O
Основная частота валентного колебания (ν OH)	3755,8	3749 ± 1	3670 ± 5	3450**
Основная частота деформационного колебания (δ OH)	1595,0	—	—	1640
Первый обертон валентного колебания (2νOH)	7251,6	7326 ± 2	7140 ± 10	6900
Составная частота ($\nu + \delta$)	5332,0	—	5260 ± 10	5050

* Значения по Герцбергу [8].

** В тонком слое наблюдается несколько максимумов [6].

лучается значение 791 $см^{-1}$, что весьма правдоподобно, поскольку микропористое стекло, как и все силикаты, имеет полосу поглощения 800 $см^{-1}$, очень близкую к этому значению [7].

Аналогично можно интерпретировать и слабую полосу 8135 $см^{-1}$ как $2\nu OH_{св} + \nu SiO$ (7326 + 809 $см^{-1}$).

Кривые рис. 4 показывают, что при прокаливании образцов микропористого стекла на воздухе выше 700° С в их спектре наблюдаются уменьшение интенсивности и смещение полосы поглощения свободных групп ОН поверхности микропористого стекла, но полного исчезновения полосы не происходит. Даже после прокаливания при температуре выше 1000° С в спектре остаются слабая полоса 3700 $см^{-1}$ (кривые *5*, *6* рис. 4) и ее обертон 7200 $см^{-1}$, что свидетельствует о том, что в процессе «спекания» пор группы ОН не удаляются полностью, и оставшиеся группы ОН испытывают возмущение близкими атомами кислорода [2].

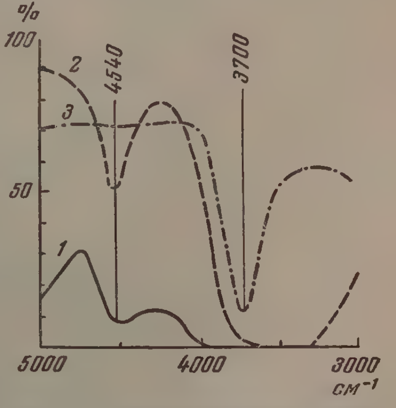


Рис. 5. Полосы поглощения образца микропористого стекла толщиной 4 мм. *1* — на воздухе; *2* — после прокаливания на воздухе 7 час. при 450° С; *3* — то же 4 часа при 750° С

Интересно сопоставить наблюденные значения частот ОН микропористого стекла и адсорбированной воды с соответствующими частотами жидкой воды и паров (табл. 1). Существенно, что частоты νOH и $2\nu OH$ адсорбированных молекул больше, чем соответствующие частоты молекул жидкости. Этим фактом мы воспользуемся при обсуждении механизма адсорбции молекул воды на микропористом стекле.

Рассмотрим спектральные изменения, наблюдаемые при адсорбции паров D_2O. Поглощению исходного образца микропористого стекла толщиной 0,3 мм, прокаленного в вакууме 2 часа при 500° С, соответствует кривая *1* рис. 6. Здесь, как и обычно, наблюдается только полоса 3749 $см^{-1}$ поверхностных групп стекла $OH_{св}$ и несколько слабых полос в области 2400—2900 $см^{-1}$, принадлежащих структуре стекла $(SiO_2)_n$. Размытие полосы 3749 $см^{-1}$ в сторону меньших частот обусловлено наложением полосы поглощения паров H_2O атмосферы (кривые рис. 6 измерены на однолучевом спектрометре ИКС-11).

При впуске малой дозы паров D_2O в спектре сразу появляются острый пик 2761 $см^{-1}$ и слабая полоса 2725 $см^{-1}$. С увеличением упругости паров D_2O интенсивность этих полос возрастает и появляются новые две полосы: 2676 и 2510 $см^{-1}$. Одновременно уменьшается интенсивность полосы $\nu OH_{св}$ 3749 $см^{-1}$ и растет широкая полоса 3450 $см^{-1}$ $OH_{ж}$. После прокаливания образца при 500° С с непрерывной откачкой в спектре остаются только две интенсивные узкие полосы поглощения: 2761 и 3749 $см^{-1}$ (кривая *5* рис. 6). При стоянии образца в вакууме у этих полос появляются добавочные максимумы: 2730 и 3710 $см^{-1}$. Если теперь впустить пары H_2O, то интенсивность полос 2761 и 3749 $см^{-1}$ меняется в обратном направлении: интенсивность первой убывает, а второй — возрастает.

Измерения, проведенные в обертонной области спектра с двумя образцами микропористого стекла общей толщиной 8 мм, дали результаты, показанные на рис. 7 (кривые поглощения записаны на однолучевом спектрометре ИМ-1, поэтому на кривую распределения энергии накладываются полосы поглощения паров H_2O атмосферы). Здесь в прокаленном образце наблюдаются, как и обычно, лишь две полосы: 7326 и

4540 см$^{-1}$ (кривая *2*). После впуска паров D_2O (кривые *3—5*) в спектре в первую очередь появляется пик 5431 см$^{-1}$ и уменьшается полоса 7326 см$^{-1}$. Со временем появляются и растут по интенсивности новые полосы 5030 и 5260 см$^{-1}$, а полосы 7326 и 4540 см$^{-1}$ уменьшаются.

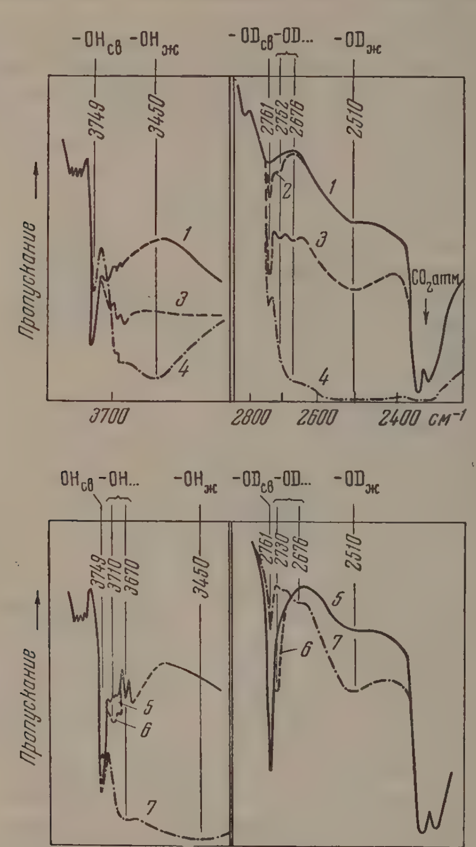


Рис. 6. Полосы поглощения образца микропористого стекла толщиной 0,3 мм при адсорбции на нем паров D_2O. *1* — исходный образец, прокаленный в вакууме 2 час. при 500° С; *2* — после впуска 0,5 мм паров D_2O; *3* — после впуска 6 мм паров D_2O; *4* — после впуска 15 мм паров D_2O; *5* — сразу после прокаливания в вакууме 2 час. при 500° С; *6* — после 2 суток стояния в вакууме; *7* — после впуска 4 мм паров H_2O

Если образец находился в парах D_2O достаточное время, то после прокаливания в его спектре остается только одна полоса поглощения — 5431 см$^{-1}$ (кривая *6*). Если теперь вместо паров D_2O адсорбировать пары H_2O, то, кроме полос 5260 и 5030 см$^{-1}$ (наблюдавшихся и в случае D_2O), появляются полосы 6850 и 7140 см$^{-1}$, а интенсивность полос 7326, 4540 и 5431 см$^{-1}$ изменяется в обратном направлении, т. е. первые две полосы увеличиваются, а третья уменьшается. Если образец находился в парах H_2O достаточное время, то после прокаливания его спектр полностью совпадает с исходным спектром, наблюдавшимся до адсорбции паров D_2O, т. е. в спектре присутствуют только полосы 7326 и 4540 см$^{-1}$. При меньшем времени стояния в парах H_2O наблюдаются две полосы после прокаливания: 7326 и 5431 см$^{-1}$, а также 4540 см$^{-1}$ (кривая *10*).

Сопоставляя результаты измерений в обертонной области и области сновных частот для случая адсорбции на микропористом стекле паров

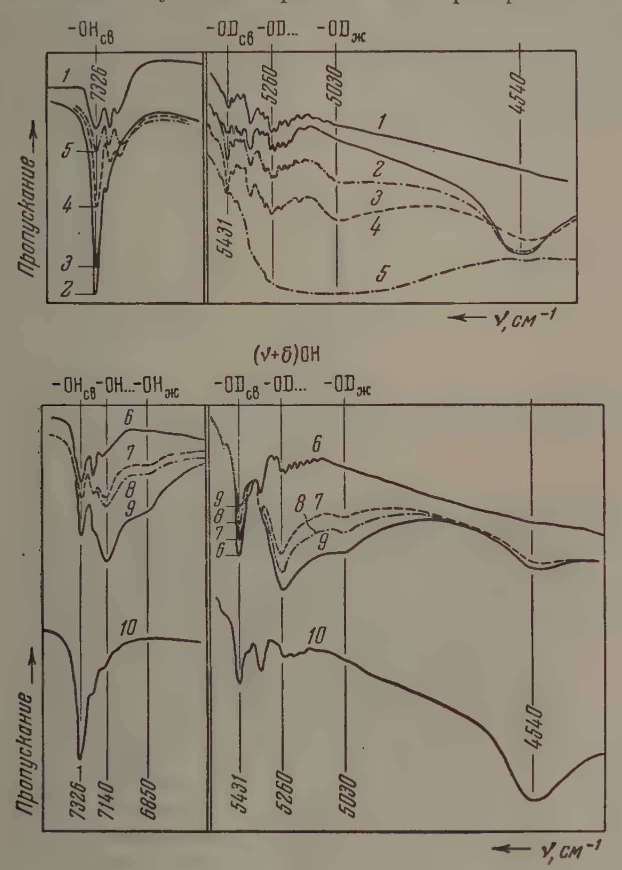


Рис. 7. Полосы поглощения образца микропористого стекла толщиной 8 мм. *1* — кривая распределения энергии источника; *2* — образец, прокаленный в вакууме 3 час. при 450° С; *3* — через 30 мин. после впуска 15 мм паров D_2O; *4* — через 3 часа после впуска 15 мм паров D_2O; *5* — через 27 час. после впуска 15 мм паров D_2O; *6* — после прокаливания в вакууме 3 час. при 450° С; *7* — через 15 мин. после впуска 15 мм паров H_2O; *8* — через 30 мин. после впуска 15 мм паров H_2O; *9* — через 1,5 часа после впуска 15 мм паров H_2O; *10* — после второго прокаливания в вакууме 3 час. при 450° С

$_2O$ (рис. 6 и 7) с результатами опытов по адсорбции H_2O (рис. 2—5), ожно дать следующую интерпретацию наблюдаемым полосам поглощеия:

761 и 5431 см$^{-1}$ — основная частота и первый обертон колебаний свободных групп OD поверхности микропористого стекла ($\nu\ OD_{св}$ и $2\nu\ OD_{св}$).

25}
76} и 5260 см$^{-1}$ * — основная частота и первый обертон колебаний возмущенных

* Значение 5260 см$^{-1}$ приближенное, так как наблюдается наложение полосы OD . . . на полосу $(\nu + \delta)$ OH . . . молекул H_2O, образующихся при дейтерировании оверхности микропористого стекла. Два максимума — 2725 и 2676 см$^{-1}$ — для D . . . наблюдаются лишь в начале адсорбции D_2O, в дальнейшем они сливаются

групп OD . . . адсорбированных молекул D_2O (ν OD . . . и 2ν OD . . .).

2510 и 5030 см$^{-1}$ — основная частота и первый обертон колебаний групп OD капи лярно-конденсированной фазы D_2O ($\nu\, OD_ж$ и $2\nu\, OD_ж$).

Таким образом, мы имеем полную аналогию между частотами $—OH_{св}$, —OH . . $—OH_ж$ и $OD_{св}$, —OD. . . , $—OD_ж$. Следовательно, при впуске паров D_2O на прок ленное микропористое стекло происходит дейтерирование его поверхности с образ ванием свободных поверхностных групп —OD, а при впуске паров H_2O на дейтер рованное микропористое стекло идет обратный процесс, что можно изобразить сх мой [9]:

SiOH + DOD ⇌ Si—O(…D—O—D…H)
⇅
Si—O⁻(…D⁺…O⁻—D…H⁺) (1)
⇅
Si—O(…D…O—D…H) ⇌ SiOD + HOD

При избытке D_2O имеет прямой процесс с образованием групп Si—OI и молекул H_2O в конечном счете. При избытке H_2O идет обратный про цесс — образуются группы Si—OH и молекулы D_2O. Эти процессы могут быть прекращены в любой момент времени путем прокаливания микро пористого стекла в вакууме. Таким образом, можно получить микропо ристое стекло с любым относительным содержанием групп OH и OD на поверхности. Скорость обмена H ⟷ D велика и не может быть опреде лена обычными методами инфракрасной спектроскопии.

Выше мы интерпретировали полосы 4540 и 5260 см$^{-1}$, как $\nu\, OH_{св} + \nu$ SiO и $(\nu + \delta)$ OH. . . соответственно. Можно было ожидать, что в спектре дейтерированного микропористого стекла при адсорбции паров D_2O будут наблюдаться соответствующие полосы поглощения $\nu\, OD_{св} + \nu$ SiO и $(\nu + \delta)$ OD. . . Измерения, проведенные с образцами дейтерированного микропористого стекла толщиной 4 мм, подтвердили это предположение Были обнаружены полосы поглощения $\nu\, OD_{св} + \nu\, SiO = 3370$ см$^{-1}$ (в чис том дейтерированном образце) и $(\nu + \delta)$ OD. . . = 3900 см$^{-1}$ (в образце содержащем адсорбированную D_2O).

Сопоставим значения частот —OD микропористого стекла и адсорби рованной D_2O с соответствующими частотами жидкой D_2O и паров (см табл. 2).

В опытах по адсорбции H_2O и D_2O обращают на себя внимание тр факта:

а) Трехкратным напусканием паров D_2O с последующими прокалива ниями можно получить практически полностью дейтерированное микро пористое стекло; следовательно, все поверхностные группы —OH доступ ны для молекул D_2O. При дейтерировании сразу образуются свободны группы — OD (кривая *2* рис. 6 и кривая *3* рис. 7).

б) Большая часть групп — OH и —OD поверхности микропористого стекла, судя по поведению основной полосы поглощения, остается невоз

в один: ~2700 см$^{-1}$. Первый максимум 2725 см$^{-1}$ следует приписать поглощени адсорбированных молекул D_2O, а второй — 2676 см$^{-1}$ — адсорбированным молекулам HOD, образующимся при изотопном обмене [см. ниже схему (1)]. Можно допустить что и полоса OH . . . 3670 см$^{-1}$ обладает двумя максимумами (соответствующим частотам колебаний групп — OH адсорбированных молекул H_2O и HOD), которы не удается наблюдать лишь из-за наложения полосы поглощения паров H_2O атмо сферы.

Таблица 2

Сравнение частот колебаний групп OD (в $см^{-1}$)

Вид колебания	Пары D_2O *	Микропористое стекло		Жидкая D_2O **
		—OD поверхн.	D_2O адсорбиров.	
Основная частота валентного колебания (νOD)	2789	2761 ± 1	2725 ± 10	2510
Основная частота деформац. колебания (δOD)	1178,7	?	?	1220
Первый обертон (2νOD)	?	5431 ± 2	5260 ± 20	5030
Составная частота ν + δ	?	—	3900 ± 20	?

* По данным [8].
** По данным [10].

иущенной, и эти группы совершают свободные колебания даже при избытке адсорбированной и капиллярно-конденсированной H_2O или D_2O в порах микропористого стекла (см. кривую *4* рис. 6 или рис. 8, где полосы 2761 и 3749 $см^{-1}$ сохраняются, несмотря на избыток жидкой фазы и несмотря на то, что имеется доступ ко всем поверхностным группам OH и OD (пункт «а»).

в) В отличие от основной частоты ν $OH_{св}$ 3749 $см^{-1}$ обертон $2\nu OH_{св}$ 7326 $см^{-1}$ обнаруживает заметную «чувствительность» к адсорбции паров H_2O, т. е. при впуске на образец паров H_2O интенсивность обертона уменьшается (рис. 9), как это всегда имеет место при вступлении поверхностных групп — OH в водородную связь с адсорбированными молекулами.

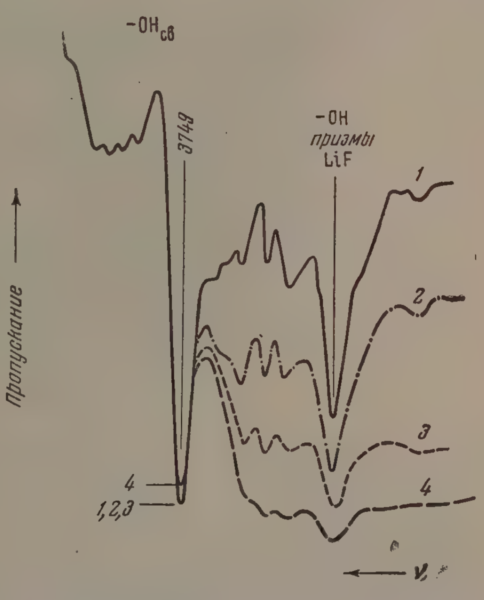


Рис. 8. Полосы поглощения образца микропористого стекла толщиной 0,4 мм. *1* — исходный образец, прокаленный в вакууме 2 час. при 400° С; *2* — после впуска 5 мм паров H_2O; *3* — после впуска 15 мм паров H_2O; *4* — после 7 суток стояния образца в парах H_2O упругостью 15 мм рт. ст.

Следовательно, мы, во-первых, должны сделать вывод, что в микропористом стекле нет замкнутых пор, все поверхностные группы OH (или OD) могут вступить в обменное взаимодействие, и что промежуточные состояния в схеме (1) при обмене являются неустойчивыми, т. е. взаимодействие здесь имеет характер кратковременного акта обмена при столкновении. Во-вторых, на основании поведения основной полосы групп OH (или OD) поверхности мы должны предположить, что молекулы H_2O и D_2O адсорбируются не на группах OH и OD, а на атомах кислорода или Si поверхности микропористого стекла аналогично адсорбции фенола [11].

Кроме адсорбции, известную роль играет, вероятно, также процесс образования новых поверхностных групп OH и OD на «кислородных мо-

стиках», которые появляются при прокаливании микропористого стекла выше 400°С в вакууме [12], т. е. молекулы H_2O связываются с поверхностью стекла двумя путями:

1. адсорбцией:

$$\mathrm{HO{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}{-}O{-}Si{-}} + H_2O \longrightarrow \mathrm{{-}\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{Si}}}{-}O{-}\overset{H_2O}{\overset{\vdots}{Si}}{-}} \qquad (2)$$

2. гидратированием поверхности по «кислородным мостикам»:

$$\mathrm{{-}Si{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}Si{-}} + H_2O \longrightarrow \mathrm{{-}\overset{OH}{\overset{|}{Si}}{-}O{-}\overset{OH}{\overset{|}{Si}}{-}} \qquad (3)$$

Высказанные нами предположения о механизме адсорбции хорошо объясняют все изменения в спектре микропористого стекла, обнаруженные

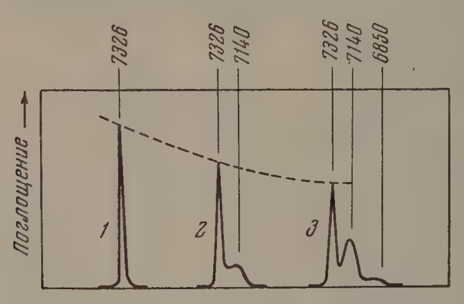


Рис. 9. Дифференциальные кривые поглощения образца микропористого стекла при адсорбции паров H_2O [11]. *1* — обезвоженный образец (вакуум, 550° С); *2* — после стояния в парах H_2O упругостью 4 мм рт. ст.; *3* — после стояния в парах H_2O упругостью 16 мм рт. ст.

в опытах по адсорбции на нем паров H_2O и D_2O, но находятся в противоречии с данными С. П. Жданова и других авторов [1, 2, 11], из которых следует, что «ОН- группы являются особыми местами поверхности, на которых в первую очередь происходит адсорбция воды». (Последний вывод был сделан на основании изучения необратимого гистерезиса изотерм сорбции.) Молекулы воды с этой точки зрения должны взаимодействовать с группами ОН микропористого стекла по схеме [2]:

$$\mathrm{Si{-}O{-}H\ldots O}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Тогда следовало бы ожидать хоть какого-нибудь изменения колебаний поверхностных групп —ОН, взаимодействующих с молекулами H_2O. Но кривые рис. 8 показывают, что полоса поглощения свободных ОН-групп микропористого стекла 3749 $см^{-1}$ практически не изменяется ни по ширине, ни по интенсивности, ни по положению даже после 7 суток нахождения образца микропористого стекла в парах воды упругостью 15 мм рт. ст. Напомним, что в случае впуска паров D_2O эта полоса сразу начинает уменьшаться по интенсивности.

Однако, в отличие от основной частоты $\nu\,OH_{св}$, обертон $2\nu OH_{св}$ обна-ружи ает заметную «чувствительность» к адсорбции H_2O при больших аполнениях поверхности (рис. 9). Это явление, по нашему мнению, мо-жно объяснить тем, что с адсорбированными молекулами H_2O группы iOH вступают в устойчивое взаимодействие лишь в том случае, когда нергия колебаний OH-групп поверхности соответствует более высокому олебательному состоянию. Следует также обратить внимание на то, что астоты колебаний OH-групп адсорбированных молекул H_2O значительно ыше, чем в жидкости. Если следовать представлению об адсорбции воды а группы OH микропористого стекла путем образования водородной вязи типа $Si-O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H \diagdown}{\diagdown H \diagup}O-H$, сходного с жидкостью: $H-O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H \diagdown}{\diagdown H \diagup}O-H$, то на-блюдаемое повышение частот колебаний OH- групп становится трудно бъяснимым.

Кроме того, быстрота и легкость изотопного обмена [см. схему (1)] видетельствуют о том, что система

$$Si-O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H \cdots}{\cdots D \diagup}O-D$$

является переходным неустойчивым состоянием. Следовательно, нет ни-каких оснований считать устойчивой и сходную систему

$$Si-O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H \cdots}{\cdots H \diagup}O-H$$

Вернемся к рис. 6. Кривая *6*, полученная здесь после стояния прока-ленного образца в вакууме, обнаруживает новые максимумы 2730 и 3710 $см^{-1}$. Их можно приписать постепенно устанавливающемуся возмущению коле-баний OD и OH-групп поверхности близкими атомами кислорода в мел-ких порах:

$$-Si-O-D\cdots O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Si \diagdown}{\diagdown Si \diagup}O$$

поверхность пор

Аналогичное явление было отмечено ранее Ярославским [11] в обертон-ной области спектра. При длительном хранении прокаленного образца в запаянной откачанной ампуле появлялась кроме полосы 7326 $см^{-1}$ вто-рая полоса — 7250 $см^{-1}$. Расстояние между полосами — 76 $см^{-1}$. Следо-вательно, в основных частотах оно должно быть порядка 38 $см^{-1}$ для OH. Наши измерения дали для этого смещения величины:

$$\Delta\nu\,OH = 3749 - 3710 = 39\ см^{-1},$$
$$\Delta\nu\,OD = 2761 - 2730 = 31\ см^{-1}.$$

Совпадение для OH вполне удовлетворительное.

Настоящая работа проводилась под непосредственным руководством А. Н. Теренина, которому авторы выражают свою глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

Исследование адсорбции паров H_2O и D_2O на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения в области 2000—10 000 $см^{-1}$ по-казало, что

1. Основной частоте валентного колебания свободных групп OH поверхности микропористого стекла соответствует узкая интенсивная полоса поглощения 3749 $см^{-1}$ (для первого и второго обертонов: 7326 и 10 680 $см^{-1}$ соответственно). Наличием групп OH обусловлены также полосы поглощения 4540 и 8135 $см^{-1}$. Остальные полосы поглощения в исследованной инфракрасной области принадлежат структуре микропористого стекла $(SiO_2)_n$.

2. При адсорбции молекул D_2O происходит дейтерирование поверхности микропористого стекла с образованием групп Si—OD.

3. При условии удаления образующихся при обмене молекул HOD и H_2O прокаливанием микропористого стекла в вакууме и повторной адсорбции D_2O может быть получено полностью дейтерированное микропористое стекло с поверхностными группами Si—OD.

4. Основной частоте валентных колебаний свободных групп —OD поверхности дейтерированного микропористого стекла соответствует узкая, интенсивная полоса поглощения 2761 $см^{-1}$ (и первый обертон 5431 $см^{-1}$). Наличием групп OD обусловлена также полоса поглощения 3370 $см^{-1}$.

5. Изотопный обмен может быть остановлен в любой момент прокаливанием микропористого стекла в вакууме. При этом возможно получение микропористого стекла с любым относительным содержанием групп OH и OD на поверхности.

6. При адсорбции молекул H_2O на дейтерированное микропористое стекло происходит обратный процесс обмена дейтерия поверхностных групп OD на водород с образованием молекул HOD или D_2O в конечном счете.

7. Адсорбированные молекулы H_2O и D_2O обладают характерными полосами поглощения:

$$\nu\,OH = 3670\ см^{-1}\ (H_2O\ адсорбированные),$$
$$\nu\,OD = 2725\ см^{-1}\ (D_2O\ \text{»}\ ),$$
$$\nu\,OD = 2676\ см^{-1}\ (HOD\ \text{»}\ )$$

(ν OH для адсорбированных молекул HOD обнаружить не удалось).

8. Результаты спектральных измерений дают основание предположить, что молекулы H_2O и D_2O адсорбируются не на группы OH и OD поверхности микропористого стекла, а на иные активные центры (атомы кислорода или кремния).

Поступила
16.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17, 1936; Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649, 1948; Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 26, 977, 1952.
2. А. Н. Теренин, и Н. Г. Ярославский, ДАН, 66, 885, 1949. Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, № 3, 55, 1950; Н. Г. Ярославский, Журн. физ. химии, 24, 68, 1950.
3. О. С. Молчанова и И. В. Гребенщиков, Журн. общ. химии, 12, 587, 1942; О. С. Молчанова, Природа, 4, 47, 1947.
4. А. Н. Александров и В. А. Никитин, Усп. физ. наук, 56, 3, 1955.
5. A. Chevet, Journ. phys. et rad., 14, 493, 1953.
6. С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева, ДАН, 90, 149, 1953; В. М. Чулановский, ДАН, 93, 25, 1953.
7. F. Matossy, Journ. Chem. Phys., 17, 679, 1949.
8. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
9. А. И. Бродский, ДАН, 93, 847, 1953.
10. E. R. Blout, H. Lenormant, Journ. Opt. Soc. Amer., 43, 1093, 1953. J. W. Ellis, J. Bath, Journ. Chem. Phys., 6, 723, 1938.
11. Н. Г. Ярославский, Труды Конференции АН СССР, по методам исследования структуры высокодисперсных и пористых веществ, 1953, стр. 153.
12. С. П. Жданов, ДАН, 68, 99, 1949.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ГЛИЦЕРИНЕ

В. А. Маринин

В работе [1] были приведены результаты опытов по изучению коэффициента диффузии ряда веществ различного молекулярного веса в зависимости от вязкости растворителя. Было установлено для всех исследованных веществ, что произведение коэффициента диффузии D на вязкость растворителя η при постоянной абсолютной температуре T не остается величиной постоянной, как этого требует соотношение Стокса — Эйнштейна, а с увеличением вязкости растворителя заметно возрастает. Это различие между теорией и экспериментом указывает на некоторую ограниченность в применении уравнения Стокса — Эйнштейна к описанию явления диффузии в жидкостях для частиц молекулярных размеров. Каково будет соотношение между теорией и экспериментом, если вязкость растворителя (глицерина) уменьшать не путем добавления в него воды, как это проводилось в указанной выше работе [1], а путем повышения температуры? Для того чтобы ответить на этот вопрос, нами и были проведены опыты по исследованию температурной зависимости коэффициента диффузии воды, метилового спирта, ацетамида и сахара в глицерине. Изучение температурного коэффициента диффузии представляет интерес и с точки зрения расширения наших знаний о механизме диффузии в жидкостях и связей его с другими характеристиками жидкого состояния.

Как и в работе [1], коэффициент диффузии определялся поляризационно-оптическим методом [2] на установке, описанной в статье [3]. Вязкость растворителя измерялась обычным вискозиметром Оствальда, помещенном в водяной термостат с ртутно-толуоловым терморегулятором. Исследования проводились в интервале температур от 21 до 60°С.

Результаты измерений коэффициента диффузии и вязкости растворителя собраны в табл. 1, а также представлены графически на рис. 1, где по оси ординат отложена величина $D\eta/T$, а по оси абсцисс вязкость растворителя в пуазах. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки ложатся на прямые, наклон которых уменьшается с увеличением размера диффундирующих молекул. Таким образом, на основании опытных данных зависимость $D\eta/T = f(\eta)$ может быть представлена уравнением вида

$$D\eta / T = A + B\eta, \qquad (1)$$

где коэффициент B равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, коэффициент A — начальная ордината, определяемая путем экстраполяции прямой до пересечения с осью ординат, и η— вязкость растворителя. Из уравнения (1) следует, что для одного и того же вещества величина $D\eta/T$ как функция вязкости растворителя не остается постоянной, как этого требует соотношение Стокса — Эйнштейна, а зависит от вязкости растворителя. На рис. 1, кроме сплошных прямых, относящихся к опытам, в которых вязкость растворителя уменьшалась путем повышения температуры, приведены пунктирные прямые, относящиеся к опытам [1], когда вязкость растворителя уменьшалась путем добавления в него воды. Как видно из графиков рис. 1, разность углов наклона сплошной и пунктирной прямых уменьшается с увеличением размера диффундирующих

Таблица 1

Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в глицерине

°C	Вязкость растворителя в пуазах	Концентрация в % (г/см³)	Коэффициент диффузии $D\cdot10^8$ $\frac{см^2}{сек.}$	$\frac{D\eta}{T}\cdot10^{16}$ $\frac{см^2\ пуаз}{сек.\ град.}$
		Вода		
21,0	11,50	0,18	13,5 ± 0,4	52,8
30,0	5,70	0,28	24,0 ± 0,8	45,2
40,3	2,66	0,28	48 ± 2	40,8
58,6	1,00	0,28	130 ± 5	39,3
		Метиловый спирт		
21,0	11,50	0,23	6,4 ± 0,3	25,0
28,1	6,70	0,16	10,0 ± 0,5	22,3
35,5	3,54	0,16	17,9 ± 0,8	20,5
58,1	1,03	0,16	60 ± 3	18,7
		Ацетамид		
21,0	11,50	0,50	3,0 ± 0,1	11,7
28,1	6,70	1,80	4,7 ± 0,2	10,5
35,2	3,60	1,80	8,4 ± 0,5	9,8
57,8	1,05	1,80	27 ± 1	8,5
		Сахар		
21,0	11,50	0,20	0,96 ± 0,02	3,75
30,0	5,70	0,30	1,63 ± 0,05	3,1
40,0	2,60	0,30	3,25 ± 0,08	2,7
52,0	1,40	0,30	6,5 ± 0,3	2,8
59,0	1,0	0,30	10,0 ± 0,5	3,0

молекул, и для сахара она практически становится равной нулю. Следовательно, величина $D\eta/T$ для сахара не зависит от способа изменения вязкости растворителя, тогда как для молекул меньших размеров это условие не выполняется. Этот экспериментальный факт также указывает на ограниченность в применении уравнения Стокса — Эйнштейна к описанию явлений диффузии в жидкостях для частиц молекулярных размеров.

Если данные табл. 1 изобразить графически, откладывая по оси ординат логарифмы коэффициентов диффузии, а по оси абсцисс — величины, обратные абсолютной температуре, то в пределах ошибок наблюдения получим линейную зависимость логарифма диффузии от обратной абсолютной температуры. Как видно из рис. 2, увеличение размера диффундирующих молекул практически не сказывается на наклоне прямых, а только смещает их параллельно самим себе в сторону уменьшения коэффициента диффузии.

Аналогичное явление наблюдается при измерении температурного хода проводимости спиртов при искусственном введении в них ионов [4]. Прибавление к спирту ионов хлористого водорода только увеличивает общую проводимость, не изменяя температурного коэффициента проводимости, который остается таким же, как и у исходного спирта.

На рис. 2, в той же области температур, что и для коэффициента диффузии, изображена зависимость логарифма вязкости растворителя от обратной абсолютной температуры. Из сравнения графиков рис. 2 видно, что температурный ход вязкости растворителя близко совпадает с температурным ходом коэффициента диффузии. Согласно приведенным на рис. 2 графикам зависимость коэффициента диффузии и вязкости растворителя от абсолютной температуры в области исследуемых температур удовлетворяет простой экспоненциальной зависимости.

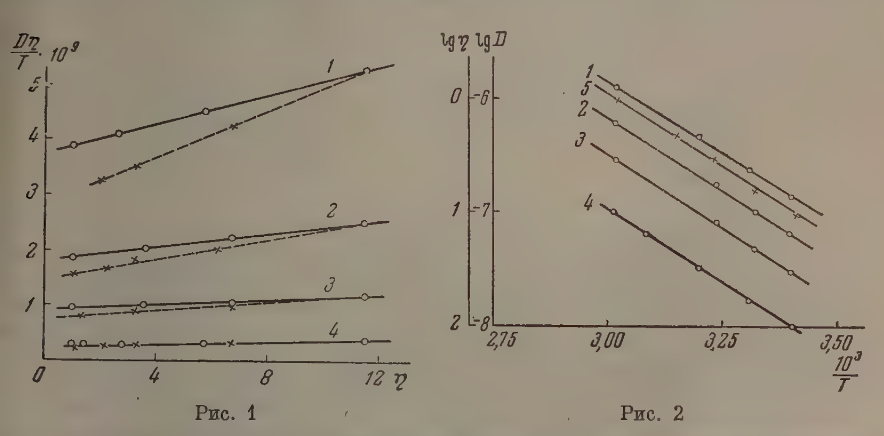


Рис. 1. Зависимость $D\eta/T$ от вязкости растворителя: *1* — вода, *2* — метиловый спирт, *3* — ацетамид, *4* — сахар

Рис. 2. Зависимость логарифма диффузии ряда веществ в глицерине от обратной абсолютной температуры: *1* — вода, *2* — метиловый спирт, *3* — ацетамид, *4* — сахар, *5* — зависимость логарифма вязкости глицерина от обратной абсолютной температуры

В случае коэффициента диффузии эта зависимость описывается формулой

$$D = A_1 e^{-U_1/RT}, \quad (2)$$

а в случае вязкости растворителя формулой

$$\eta = A_2 e^{U_2/RT}, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, величину U_1 обычно рассматривают как энергию активации процесса диффузии, а величину U_2 — как энергию активации процесса вязкого течения, A_1 и A_2—постоянные величины, равные $A_1 = D_0$ и $A_2 = \eta_0$ при $T = \infty$. Это следует из условия, когда $U \ll RT$, т. е. $e^{V/RT} \approx 1$, тогда значения D и η при экстраполяции T к бесконечности и дают значения A_1 и A_2. Величины энергий активации U_1 и U_2, входящие в формулы (2) и (3), нами были определены из рис. 2 и собраны в табл. 2. В той же таблице приведены радиусы молекул исследуемых веществ, вычисленные из атомных объемов, приведенных в работе [5].

Представляет интерес сравнить полученные экспериментальные данные с теоретическими. Согласно теории [6] жидкого состояния можно считать, что если молекулы растворенного вещества по своим размерам близки к молекулам растворителя, то для коэффициента диффузии будет справедлива формула

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-U/kT}, \quad (4)$$

Таблица 2

Энергия активации процесса диффузии некоторых веществ в глицерине

Вещество	Энергия активации, кал/моль		Размеры молекулы $r \cdot 10^8$ см
	Из температурной зависимости коэффициента диффузии	Из температурной зависимости вязкости	
Вода	11 500	—	1,96
Метиловый спирт	11 700	—	2,47
Ацетамид	11 800	—	3,06
Сахар	11 600	—	5,38
Глицерин	—	11 600	3,42

где δ— элементарное перемещение молекулы растворенного вещества; τ_0 — время, в течение которого молекула растворенного вещества перескакивает на расстояние, отделяющее одну потенциальную яму от соседней; U—энергия, которую необходимо сообщить молекуле для перехода ее через потенциальный барьер, отделяющий исходное положение равновесия от соседнего; T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана.

При этом автор теории [6] указывает, что в литературе до сих пор отсутствуют сколько-нибудь надежные данные о теоретических расчетах энергий активации. Исходя из общих представлений теории, энергия активации, входящая в формулу (4), должна определяться взаимодействием молекул растворенного вещества с молекулами растворителя и должна существенно отличаться от энергии активации, характеризующей растворитель.

Опытные данные по изучению коэффициента диффузии воды, метилового спирта, ацетамида и сахара в глицерине при различных температурах не согласуются с общими представлениями теории. Как видно из табл. 2, энергия активации U_1, определенная из наклона прямой $\lg D = f(1/T)$, не зависит от размера диффундирующих молекул и равна по величине энергии активации U_2, вычисленной из наклона прямой $\lg \eta = f(1/T)$. Следует особо отметить, что при изучении температурной зависимости коэффициента диффузии таких веществ, как вода и метиловый спирт в глицерине, нам не удалось обнаружить заметного различия между энергиями активации U_1 и U_2, хотя энергии активации вязкого течения этих веществ были примерно в 3—4 раза меньше, чем для растворителя. Близкие значения энергий активации U_1 и U_2 несомненно указывают на существование определенной связи между явлениями вязкости и диффузии в жидкостях.

Из сравнения теоретических значений предэкспоненциального члена в формуле (4) и вычисленного из графиков рис. 2 можно установить, что теоретические значения предэкспоненциального члена меньше экспериментального примерно в 10^{-4} раз.

Установленная нами связь между $\lg D = f(1/T)$ и $\lg \eta = f(1/T)$ наблюдается и при исследовании других характеристик жидкого состояния. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению вязкости, удельного сопротивления и времени релаксации при различных температурах. В работе [7] была показана зависимость между вязкостью, удельным сопротивлением и временем релаксации для пропилового спирта и глицерина, а в работе [8] была установлена зависимость между вязкостью и временем релаксации для ряда простых жидкостей.

Одинаковые значения температурных коэффициентов вязкости, удельного сопротивления, времени релаксации и диффузии в глицерине дают

некоторое основание предполагать, что изменение всех этих характеристик связано с одним и тем же механизмом, являющимся более общей характеристикой жидкого состояния.

Как было показано [4], для ряда спиртов, кислот и других жидкостей в более широком интервале температур наблюдается отклонение от линейной зависимости логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры. Поэтому определенные нами величины U_1 и U_2 (табл. 2) следует рассматривать как некоторые средние значения, справедливые для интервала температур, в котором проводились опыты. Следует при этом заметить, что на экспоненциальную зависимость вязкости [уравнение (3)] и коэффициента диффузии [уравнение (2)] от абсолютной температуры указывалось рядом автором [9, 4].

Выражаю благодарность проф. В. Н. Цветкову за проявленный интерес к работе и ценные консультации.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что с повышением температуры для всех исследуемых веществ наблюдается уменьшение величины $D\eta/T$.
2. Получена линейная зависимость между величиной $D\eta/T$ и вязкостью растворителя.
3. Показано, что в одном и том же растворителе температурный коэффициент диффузии не зависит от размера диффундирующих молекул и близок по величине к температурному коэффициенту вязкости растворителя.
4. Из графиков определены величины энергий активации, и произведено сравнение опытных данных с теоретическими.

Ленинградский
государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
21.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Маринин, Журн. физ. химии, 29, 1564, 1955.
2. В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 21, 701, 1951.
3. В. А. Маринин, Журн. физ. химии, 27, 1823, 1953.
4. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, М., 1952.
5. C. R. Wilke, Chem. Eng. Prog., 45, 218, 1949.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1945.
7. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский и Н. И. Шишкин, Журн. техн. физики, 8, 715, 1938.
8. E. Y. Hennely, W. M. Heston a. Smith. Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 4110, 1948.
9. М. П. Воларович, Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, т. II, Изд-во АН СССР, М.— Л. 1949.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДАТ АММОНИЯ И ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

В. Н. Толмачев и Л. Н. Серпухова

Перекись водорода образует в водных растворах солей ванадия, титана, молибдена и некоторых других металлов соединения желтого или оранжевого цвета. Эти соединения, как известно, уже давно используются в аналитической химии для колориметрического и спектрофотометрического определения указанных металлов [1—4]. Однако до настоящего времени нет единого мнения относительно природы таких соединений.

За последние годы на эту тему были опубликованы две работы. Авторы первой работы — Шаппери и Тредвелл [5] — отстаивают старую точку зрения, согласно которой окрашенное соединение является продуктом замещения пероксоионом кислорода в ионе, VO^{3+}. Предполагается, что такое соединение образуется по реакции

$$VO_2(SO_4)_3 + H_2O_2 = (VO_2)_2(SO_4)_3 + H_2O, \quad (1)$$

для которой авторы при помощи приближенного графического метода нашли константу равновесия $K = 8 \cdot 10^4$.

Исходя из уравнения (1), следовало бы ожидать, что с ростом кислотности растворов должен уменьшаться выход окрашенного соединения. В действительности, однако, наблюдается обратная картина. На это обстоятельство обратили внимание авторы второй статьи — А. К. Бабко и А. И. Волкова [6]. Они считают более вероятным, что VO^{3+}-ионы реагируют с молекулами перекиси водорода по реакции

$$VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows VO \cdot H_2O_2^{3+}. \quad (2)$$

Авторы нашли для этой реакции константу равновесия $K = 3 \cdot 10^4$. Возможность существования подобных соединений, в которых перекись водорода находится в молекулярном виде, была рассмотрена недавно в работе Я. А. Фиалкова и А. А. Шокол [7].

В цитированных выше работах равновесия были исследованы при помощи колориметрического метода. В статьях при этом нет данных, характеризующих надежность полученных констант равновесия. Кроме того, авторы работ мало уделили внимания учету равновесий, существующих в чистых растворах ванадата аммония. Последнее обстоятельство, однако, является существенным для доказательства предположений А. К. Бабко и А. И. Волковой о природе соединения ванадия с перекисью водорода. Увеличение выхода этого соединения с увеличением кислотности можно объяснить сдвигом равновесий в кислых растворах ванадата аммония в сторону образования ионов, непосредственно взаимодействующих с молекулами перекиси водорода. Учитывая сказанное выше, мы решили вначале выяснить ряд неясных вопросов относительно равновесий в чистых растворах ванадата аммония, а затем заняться исследованием смесей с перекисью водорода.

В нашей работе был использован спектрофотометрический метод исследования. Измерения оптической плотности производились на спектрофотометре СФ-4, универсальном монохроматоре УМ-2 и спектродензографе [8]. Для создания в растворах определенных значений pH были использованы кислота (HCl) и щелочь (NaOH). Измерения pH проводились при помощи потенциометра типа «Эталон» с усилительной приставкой ЛУ-2 к стеклянному электроду. Необходимые для работы вещества были соответствующим образом очищены и проанализированы.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВАНАДАТА АММОНИЯ

Современные представления о равновесиях в растворах ванадатов изложены в книге В. С. Сырокомского и Ю. В. Клименко [9], а также в ряде журнальных статей [10—14]. Сопоставляя приведенные в этих

работах, иногда противоречивые данные, можно придти к выводу, что наиболее обоснованными являются соображения Дюкре [14], который подробно исследовал кривые потенциометрического титрования ванадата натрия хлорной кислотой и едким натром. В табл. 1 приведены некоторые результаты этих исследований. В своей статье Дюкре не приводит данных, при помощи которых можно было бы оценить точность найденных им констант равновесия K_2 и K_4. Константа K_3 им не определялась, а равновесие 5 не рассматривалось вообще*. Приведенное в табл. 1 значение

Таблица 1

Результаты исследования равновесий в водных растворах ванадата аммония и в смесях с перекисью водорода при различных значениях pH

№ равновесия	Область pH	Основное равновесие	K	Константа равновесия	
				по Дюкре	По нашим данным
1	12,5—11	$VO_4^{3-} + H_2O = VO_4H^{2-} + OH^-$	K_1	—	0,15
2	11—8	$VO_4H^{2-} + H^+ = VO_4H_2^-$	K_2	$3,3\cdot10^9$	—
3	8—4	$2VO_4H_2^- + H^+ = V_2O_7H_3^- + H_2O$	K_3	—	$2,0\cdot10^{10}$
4	4—2	$V_2O_7H_3 + 3H^+ = 2VO_2^+ + 3H_2O$	K_4	$1,2\cdot10^3$	$2,0\cdot10^4$
5	2—1,4	$VO_2^+ + 2H^+ = VO^{3+} + H_2O$	K_5	—	$6,2\cdot10^2$
6	< 1,3	$VO^{3+} + H_2O_2 = (VO\cdot H_2O_2)^{3+}$	K	—	$1,3\cdot10^4$

константы K_1 рассчитано нами по формуле:

$$K_1 = \frac{[VO_4H^{2-}]\,[OH^-]}{[VO_4^{3-}]} = \frac{[VO_4H^{2-}]\,K_W}{[VO_4^{3-}][H^+]} = \frac{K_W}{K} = 0,15.$$

Здесь $K = 6,5\cdot10^{-14}$ — третья константа диссоциации ванадиевой кислоты, величину которой определил Суше [15], а K_W — ионное произведение воды.

Дюкре в своей схеме равновесий не рассматривает образования V_2O_5, как это делают другие авторы [9]. Дюкре показал, что V_2O_5 полностью растворим, если общая концентрация ванадата не превышает $7\cdot10^{-2}M$. В этом случае превращение ионов $V_2O_7H_3^-$ в ионы VO_2^+ минует стадию образования V_2O_5. В таких растворах не наблюдается эффект Тиндаля.

Наши опыты показали, что разведенные оранжевые растворы ванадата свободно диффундируют через коллодиевую мембрану и агар-агаровый гель. Оптическая плотность таких растворов хорошо воспроизводима, независимо от способов их получения. Повидимому, мы здесь действительно имеем дело с истинным раствором.

В соответствии с литературными данными наши опыты показали, что при электролизе кислых оранжевых растворов ванадатов окрашенные ионы движутся к положительному электроду.

Кривые поглощения растворов ванадата аммония, полученные на спектрофотометре СФ-4, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что, начиная от pH=9 и до сильно кислых сред, в растворах появляется заметное окрашивание только в области pH=5—3. Это объясняется тем, что при таких значениях pH, согласно табл. 1, в растворах образуются ионы $V_2O_7H_3^-$, превращающиеся при дальнейшем подкислении в бесцветные ионы VO_2^+. В области перехода ионов $VO_4H_2^-$ в $V_2O_7H_3^-$ и далее в VO_2^+ нами были измерены на монохроматоре оптические плотности растворов

* В дальнейшем нумерация равновесий будет соответствовать первому столбцу табл. 1.

при различных длинах волн и значениях pH. Результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что в области pH 5—3 оптическая плотность остается неизменной, уменьшаясь по обе стороны этого интервала. Причину этого легко объяснить, если предположить, что в этой области pH ванадат

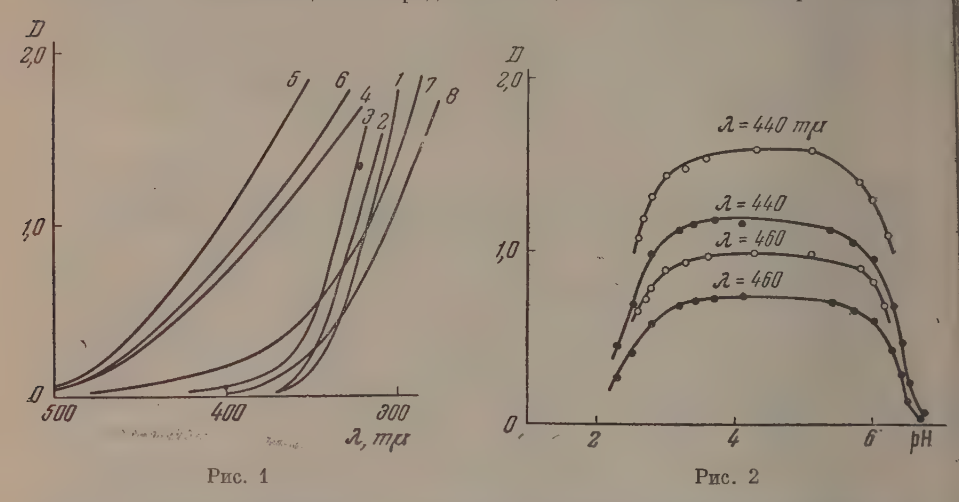


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кривые поглощения $2\cdot10^{-3}M$ раствора ванадата аммония при различных значениях pH: *1* — pH = 9,7; *2* — pH = 9,1; *3* — pH = 6,4; *4* — pH = 5,3; *5* — pH = 3,6; *6* — pH = 2,9; *7* — pH = 2,5; *8* — pH = 2,2 и ниже. Толщина слоя 1 см.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ванадата аммония от pH: 1-я и 3-я кривые (см. сверху вниз) концентрация $6{,}09\cdot10^{-3}$ *M*; 2-я и 4-я кривые — концентрация $4{,}58\cdot10^{-3}$ *M*

аммония полностью превращается в ионы $V_2O_7H_3^-$. Если наше предположение правильно, то при помощи кривых рис. 2 нетрудно рассчитать константы K_3 и K_4, считая, что при pH=4 концентрация ионов $V_2O_7H_3^-$ равна начальной концентрации ванадата.

В табл. 2 показаны результаты измерений и расчетов константы равновесия K_4. Постоянство полученной константы достаточно удовлетво-

Таблица 2

Результаты расчета константы равновесия K_4 для реакции $V_2O_7H_3^- + 3H^+ \rightleftarrows 2VO_2^+ + 3H_2O$

λ	Нач. конц. $c_V = 6{,}09\cdot10^{-3}$ *M*				Нач. конц. $c_V = 4{,}58\cdot10^{-3}$ *M*			
	pH	*D*	*x*	K_4	pH	*D*	*x*	K_4
460 mμ	3,60	0,960	$5{,}96\cdot10^{-3}$	$4{,}46\cdot10^4$	3,40	0,714	$4{,}42\cdot10^{-3}$	$2{,}30\cdot10^4$
	3,30	0,932	$5{,}78\cdot10^{-3}$	$3{,}30\cdot10^4$	3,20	0,685	$4{,}25\cdot10^{-3}$	$2{,}52\cdot10^4$
	3,00	0,896	$5{,}55\cdot10^{-3}$	$1{,}31\cdot10^4$	3,10	0,668	$4{,}14\cdot10^{-3}$	$2{,}31\cdot10^4$
	2,80	0,788	$4{,}89\cdot10^{-3}$	$1{,}85\cdot10^4$	2,80	0,591	$3{,}66\cdot10^{-3}$	$1{,}43\cdot10^4$
	2,70	0,723	$4{,}49\cdot10^{-3}$	$1{,}81\cdot10^4$	2,50	0,402	$2{,}49\cdot10^{-3}$	$1{,}13\cdot10^4$
	2,60	0,661	$4{,}10\cdot10^{-3}$	$1{,}53\cdot10^4$	2,30	0,262	$1{,}62\cdot10^{-3}$	$1{,}07\cdot10^4$
440 mμ	3,60	—	—	—	3,40	1,155	$4{,}46\cdot10^{-3}$	$1{,}28\cdot10^4$
	3,30	1,469	$5{,}60\cdot10^{-3}$	$6{,}53\cdot10^4$	3,20	1,115	$4{,}31\cdot10^{-3}$	$1{,}66\cdot10^4$
	3,00	1,444	$5{,}51\cdot10^{-3}$	$1{,}53\cdot10^4$	3,10	1,079	$4{,}17\cdot10^{-3}$	$2{,}01\cdot10^4$
	2,80	1,303	$4{,}97\cdot10^{-3}$	$1{,}56\cdot10^4$	2,80	0,990	$3{,}82\cdot10^{-3}$	$0{,}92\cdot10^4$
	2,70	1,194	$4{,}56\cdot10^{-3}$	$1{,}64\cdot10^4$	2,50	0,676	$2{,}61\cdot10^{-3}$	$1{,}05\cdot10^4$
	2,60	1,083	$4{,}13\cdot10^{-3}$	$1{,}47\cdot10^4$	2,30	0,449	$1{,}74\cdot10^{-3}$	$0{,}93\cdot10^4$

$$\overline{K}_4 = (2{,}0 \pm 0{,}5)\cdot10^4$$

тельно, что свидетельствует о правильности сделанных нами выше редположений. Среднее значение $K_4 = (2{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^4$.

В табл. 3 приведены результаты расчета константы равновесия K_3, торая до сих пор не была известна. Среднее значение $_3 = (2{,}0 \pm 0{,}8) \cdot 10^{10}$.

Таблица 3

Результаты расчета константы равновесия K_3 для реакции
$$2VO_4H_2^- + H^+ \rightleftarrows V_2O_7H_3^- + H_2O$$

λ	Нач. конц. $c_V = 6{,}09 \cdot 10^{-3}$ *M*				Нач. конц. $c_V = 4{,}58 \cdot 10^{-3}$ *M*			
	pH	*D*	*x*	K_3	pH	*D*	*x*	K_3
460 mμ	6,20	0,684	$4{,}25 \cdot 10^{-3}$	$0{,}8 \cdot 10^{10}$	6,30	0,434	$2{,}69 \cdot 10^{-3}$	$0{,}60 \cdot 10^{10}$
	6,00	0,824	$5{,}12 \cdot 10^{-3}$	$2{,}12 \cdot 10^{10}$	6,00	0,607	$3{,}76 \cdot 10^{-3}$	$2{,}22 \cdot 10^{10}$
	5,80	0,899	$5{,}58 \cdot 10^{-3}$	$5{,}55 \cdot 10^{10}$	5,70	0,657	$4{,}07 \cdot 10^{-3}$	$3{,}13 \cdot 10^{10}$
440 mμ	6,20	1,091	$4{,}16 \cdot 10^{-3}$	$0{,}71 \cdot 10^{10}$	6,30	0,695	$2{,}68 \cdot 10^{-3}$	$0{,}59 \cdot 10^{10}$
	6,00	1,302	$4{,}96 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{10}$	6,00	0,956	$3{,}70 \cdot 10^{-3}$	$1{,}92 \cdot 10^{10}$
	5,80	1,409	$5{,}37 \cdot 10^{-3}$	$2{,}56 \cdot 10^{10}$	5,70	1,039	$4{,}01 \cdot 10^{-3}$	$2{,}50 \cdot 10^{10}$

$$\overline{K}_3 = (2{,}0 \pm 0{,}8) \cdot 10^{10}$$

Как мы уже отмечали, Дюкре не рассматривает реакции превращения нов VO_2^+ в VO^{3+}. Из кривых поглощения, приведенных на рис. 1, трудно елать какое-либо заключение на этот счет. Вполне возможно, что опческие свойства ионов VO_2^+ и VO^{3+} в ультрафиолетовой области очень изки. В связи с этим практически невозможно прямым спектрофототрическим путем исследовать равновесие 5. Это нам удалось сдеть косвенным методом, изучая реакцию образования соединения ванаия с перекисью водорода.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАНАДАТА АММОНИЯ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Кривые поглощения растворов, содержащих ванадат аммония и перекись дорода (при различных значениях pH), приведены на рис. 3. Из рисун видно, что при pH $\sim$ 2,4 растворы заметно окрашиваются, что обусовлено появлением полосы поглощения соединения ванадата с перекисью дорода. Интенсивность окрашивания возрастает с уменьшением pH 1,4 и при дальнейшем подкислении не изменяется. Если сопоставить и данные с рис. 1, то легко придти к выводу, что ионы $V_2O_7H_3^-$ не мот участвовать в образовании нового соединения. С перекисью водорода еагируют либо ионы VO_2^+, либо VO^{3+}.

Для определения стехиометрических коэффициентов в уравнении еакции 6 мы использовали метод И. И. Остромысленского. Опыты роводились при pH = 1,1. Поскольку в этих условиях в растворах ванадата аммония должны находиться ионы VO_2^+ или VO^{3+}, то для роведения опытов необходимо пользоваться эквимолярными раствоами [16]. Измерения оптической плотности D производились через 2 са после смешения исходных растворов. На рис. 4 приведены полуенные кривые, которые свидетельствуют, в соответствии с результатами редыдущих исследований [5,6], о том, что окрашенное соединение обраается по уравнению реакции 6.

Результаты следующих опытов представлены в виде графиков на рис 5 и 6. В первом случае сохранялась постоянной начальная концентрация перекиси водорода, а концентрация ванадата возрастала. Во все растворах pH было неизменным. Как видно из рисунка, резкий изги кривой $D = f(c_V)$ наблюдается при соотношении $c_{H_2O_2} : c_V \sim 1 : 1$

Во втором случае неизменной была начальная концентрация вана дата аммония. Как видно из рис. 6, оптическая плотность растворов пр pH = 1,1 и 1,9 с ростом концентрации H_2O_2 вначале растет, а зате падает, причем тем значительнее, чем выше pH. В 1*N* растворе соляной кислоты оптическая плотность достигает предельного значения и далее изменяется незначительно.

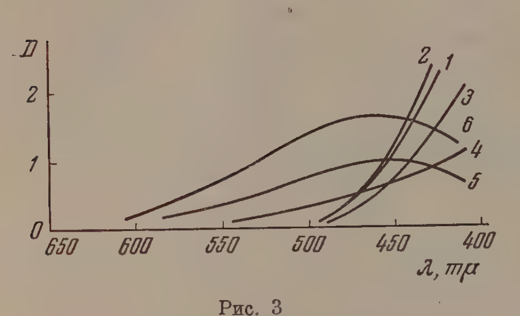


Рис. 3

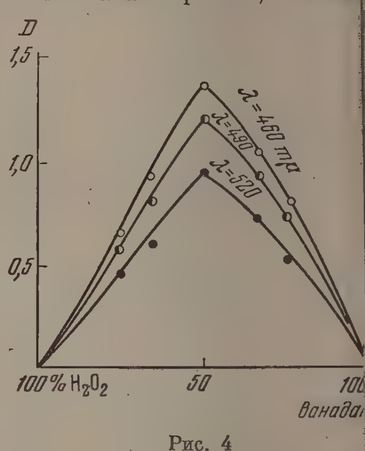


Рис. 4

Рис. 3. Кривые поглощения растворов, содержащих ванадат аммония и перекись водорода в равных концентрациях ($4 \cdot 10^{-3}$ *M*). Толщина слоя 2 см: *1* — pH = 5,7; *2* — pH = 4,8; *3* — pH = 2,9; *4* — pH = 2,4; *5* — pH = 2,0; *6* — pH = 1,3 и ниже

Рис. 4. Определение стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции образования окрашенного соединения ванадия с перекисью водорода. Начальные концентрации эквимолярны ($6,0 \cdot 10^{-3}$ *M*), pH = 1,1

Таблица 4

Результаты расчета константы равновесия реакции
$$VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows (VO \cdot H_2O_2)^{3+}$$

λ ε	c	pH = 1,2		pH = 1,5		pH = 2,1	
		D	K	D	K	D	K
480	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,44	$1,39 \cdot 10^4$	—	—	—	—
ε = 263	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,67	$1,06 \cdot 10^4$	0,62	$5,1 \cdot 10^3$	0,34	$3,9 \cdot 10^2$
	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,89	$0,76 \cdot 10^4$	0,84	$4,4 \cdot 10^3$	0,47	$3,6 \cdot 10^2$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1,15	$0,95 \cdot 10^4$	1,07	$4,1 \cdot 10^3$	0,63	$3,5 \cdot 10^2$
500	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,40	$3,58 \cdot 10^4$	—	—	—	—
ε = 223	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,58	$1,37 \cdot 10^4$	0,55	$8,0 \cdot 10^3$	0,30	$4,9 \cdot 10^2$
	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,80	$1,70 \cdot 10^4$	0,76	$8,5 \cdot 10^3$	0,42	$4,19 \cdot 10^2$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	1,02	$1,98 \cdot 10^4$	0,94	$6,0 \cdot 10^3$	0,54	$3,6 \cdot 10^2$
520	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,29	$0,74 \cdot 10^4$	—	—	—	—
ε = 187	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,47	$0,97 \cdot 10^4$	0,44	$5,1 \cdot 10^3$	0,26	$5,4 \cdot 10^2$
	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,64	$0,94 \cdot 10^4$	0,59	$4,0 \cdot 10^3$	0,34	$3,8 \cdot 10^2$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,80	$0,75 \cdot 10^4$	0,76	$4,1 \cdot 10^3$	0,43	$3,2 \cdot 10^2$
		$\overline{K} = (1,30 \pm 0,5) \cdot 10^4$		$\overline{K} = 5,5 \cdot 10^3$		$\overline{K} = 4,0 \cdot 10^2$	

Дальнейшие эксперименты позволили рассчитать константу равно-весия K, а также выяснить, в виде какого иона ванадий принимает учас-ие в образовании этого соединения. Попутно была рассчитана константа равновесия K_5.

Опыты проводились таким образом: было приготовлено несколько ерий растворов с pH $= 1{,}2$; $1{,}5$ и $2{,}1$, оптические плотности которых ыли затем измерены при трех длинах волн. Из табл. 4 видно, какие при этом были взяты на-альные (эквимолярные) концент-ации ванадата аммония (c_V) и ерекиси водорода ($c_{H_2O_2}$).

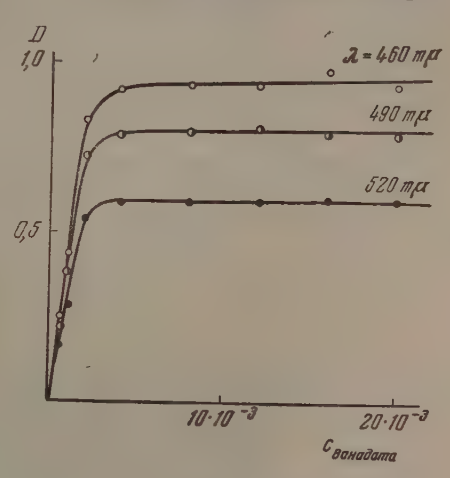


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов от избытка ванадата аммония; pH = 1,0

Измеренные оптические плот-ости растворов с pH $= 1{,}2$ мож-о было использовать для расчета онстанты равновесия непосред-твенно по формуле:

$$K = \frac{x}{(c_V - x)^2}, \qquad (3)$$

де x — равновесная концентра-ия окрашенного соединения. акая возможность вытекает из ого, что при pH $= 1{,}2$ ванадат ммония находится в растворах виде конечного продукта в ряду ревращений в зависимости от H среды, т. е. в виде ионов VO_2^+ или VO^{3+}. Необходимые ля расчетов равновесных концентраций коэффициенты молярного пога-ения окрашенного соединения были определены по методу насыщения,

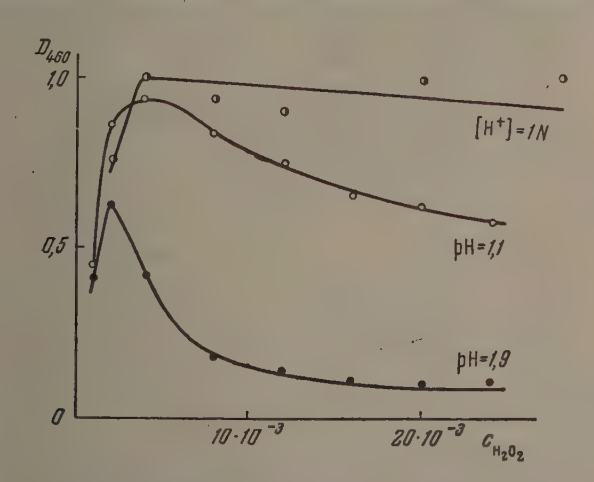


Рис. 6. Зависимость оптической плотности растворов от избытка перекиси водорода при различных значениях pH

шестикратном избытке перекиси водорода и при pH ~ 0. В табл. 4 риведены результаты расчетов. Среднее значение $\overline{K} = (1{,}3 \pm 0{,}5) \cdot 10^4$. но близко к величинам K, полученным в работах [5] и [6], авторы кото-

рых работали в значительно более кислых растворах. Расчеты константы на основании данных для растворов с pH = 1,5 и 2,1 привели к заниженным значениям, что связано с недоучетом равновесий, имеющих место при этих pH в чистых растворах ванадата аммония (табл. 4).

Чтобы выяснить, какой ион — VO_2^+ или VO^{3+} — находится в соединении с молекулой H_2O_2, мы произвели вначале расчеты константы равновесия K на основании равновесий (4) и (6), считая известной константу K_4 и используя экспериментальные данные, полученные при pH = 1,5 и 2,1.

В данном случае мы предположили, что участие принимают VO_2^+-ионы. Однако при этом мы получили неудовлетворительные результаты: рассчитанные значения константы равновесия сильно отличались от полученного значения K при pH = 1,2, совпадающего с литературными данными. Кроме того, не соблюдалось постоянство этой величины при различных pH и начальных концентрациях.

В последующих расчетах мы решили учесть равновесия [(5) и (6) см. ниже]

$$VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} + H_2O$$

и

$$VO^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows (VO \cdot H_2O_2)^{3+}.$$

Здесь неизвестны: $[VO_2^+] = x$, $[VO^{3+}] = y$, $[H_2O_2] = z$, и константа равновесия K_5. Если обозначить $[H^+] = h$ и $[(VO \cdot H_2O_2)^{3+}] = R$, которые известны для данного опыта, то можно записать систему уравнений:

$$K_5 x h^2 = y, \quad (4)$$

$$Kyz = R, \quad (5)$$

$$c_V = x + y + R, \quad (6)$$

$$c_{H_2O_2} = z + R. \quad (7)$$

Из (7) находим z, из (5) — y, из (6) — x и затем из (4) — K_5. Результаты таких расчетов приведены в табл. 5. Величина K была принята рав-

Таблица 5

Результаты расчета константы равновесия реакции
$VO_2^+ + 2H^+ \rightleftarrows VO^{3+} + H_2O$

λ mμ	$c \cdot 10^3$ M	pH = 1,5						pH = 2,1					
		D	$[VO \cdot H_2O_2] \cdot 10^3$	$[VO_2^+] \cdot 10^3$	$[VO^{3+}] \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$K_5 \cdot 10^{-2}$	D	$[VO \cdot H_2O_2] \cdot 10^3$	$[VO_2^+] \cdot 10^3$	$[VO^{3+}] \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$K_5 \cdot 10^{-2}$
480	3,00	0,62	2,35	0,42	0,26	0,68	6,0	0,34	1,23	1,72	0,05	1,77	4,61
	4,00	0,84	3,19	0,57	0,28	0,85	4,8	0,47	1,78	2,12	0,0[illegible]	2,22	4,48
	5,00	1,07	4,06	0,69	0,30	0,99	4,2	0,63	2,39	2,54	0,07	2,61	4,37
500	3,00	0,55	2,47	0,23	0,33	0,56	14,0	0,32	1,35	1,59	0,06	1,65	5,98
	4,00	0,76	3,41	0,23	0,40	0,63	17,0	0,42	1,88	2,05	0,07	2,12	5,41
	5,00	0,94	4,21	0,47	0,37	0,84	7,7	0,54	2,42	2,51	0,07	2,58	4,42
520	3,00	0,44	2,35	0,42	0,26	0,68	6,0	0,26	1,39	1,55	0,06	1,61	6,15
	4,00	0,59	3,15	0,63	0,26	0,89	4,0	0,34	1,82	2,12	0,06	2,18	4,48
	5,00	0,76	4,06	0,69	0,30	0,99	4,0	0,43	2,30	2,64	0,06	2,70	3,61

$$\overline{K}_5 = (6{,}20 \pm 1{,}80) \cdot 10^2$$

ной 1,3 . 10^4. Как видно из таблицы, во всех случаях при различных значениях pH растворов и их начальных концентрациях, а также при различных длинах волн, использованных для измерений оптических плотностей, были получены близкие друг к другу значения K_5. Это свидетельствует о том, что система равновесий 5 и 6, использованных для расчета K_5, правильно описывает состояние равновесий в растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода при pH = 1—2, а окрашенный ион имеет формулу $[VO \cdot H_2O_2]^{3+}$.

Проведенные нами эксперименты и расчеты подтверждают точку зрения А. К. Бабко и А. И. Волковой [6] о природе окрашенного соединения, образующегося при взаимодействии ванадата аммония с перекисью водорода.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы равновесия в растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода при различных значениях pH.
2. На основании спектрофотометрических измерений рассчитаны концентрационные константы равновесия реакций:

$$2VO_4H_2^- + H^+ = V_2O_7H_3^- + H_2O, \quad K_3 = (2{,}0 \pm 0{,}8)\cdot 10^{10};$$

$$V_2O_7H_3^- + 3H^+ = 2VO_2^+ + 3H_2O, \quad K_4 = (2{,}0 \pm 0{,}5)\cdot 10^4;$$

$$VO_2^+ + 2H^+ = VO^{3+} + H_2O, \quad K_5 = (6{,}2 \pm 1{,}8)\cdot 10^2;$$

$$VO^{3+} + H_2O_2 = [VO\cdot H_2O_2]^{3+}, \quad K = (1{,}3 \pm 0{,}5)\cdot 10^4;$$

при температуре 18—20°С и ионной силе $\mu < 0{,}01$.

Государственный университет
им. А. М. Горького
Харьков

Поступила
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1951, стр. 226.
2. Е. Г. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, М.— Л., 1949, стр. 130, 160.
3. G. Telep, D. Boltz, Analyt. Chem., **23**, 901, 1951.
4. A. Weissler, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., **17**, 695, 1945.
5. S. Schapperi, W. Treadwell, Helv. Chim. Acta, **31**, 577, 1948.
6. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Журн. общ. химии, **22**, 1108, 1952.
7. Я. А. Фиалков, А. А. Шокол, Укр. хим. журн., **15**, 318, 1949.
8. В. Н. Толмачев, Труды НИИ химии при Харьковском госуниверситете, 8, 75, 1951.
9. В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко, Ванадатометрия, ГНТИ, 1950.
10. В. Я. Золотавин, Журн. общ. химии, **18**, 813, 1948.
11. P. Souchay, G. Carpeni, Bull. Soc. chim., **13**, 160, 1946.
12. P. Souchay, M. Teyssedre, РЖХим., 1951, 12582.
13. R. Trujillo, J. Martinez, C. A., 44, 5752, 1950; 46, 2949, 1952.
14. L. Ducret, Ann. chim., 6, 705, 1951.
15. P. Souchay, R. Schaal, Bull. Soc. chim., **17**, 819, 1950.
16. Н. П. Комарь, Труды НИИ химии при Харьковском госуниверситете, **12**, 54, 1954.

НОВЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

I. МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ

С. С. Бацанов и В. И. Пахомов

В настоящее время не вызывает сомнений факт существования водородной связи и ее большой роли в органической и в неорганической химии. Однако до настоящего времени нет еще методов, позволяющих количественно оценивать различные особенности в строении веществ, вызванные образованием водородных связей, в различных агрегатных состояниях. Так, наиболее мощные методы изучения водородной связи, рентгенография и электронография, мало эффективны при изучении жидкостей. Число спектроскопических исследований кристаллов еще незначительно. Очевидна необходимость разработки новых количественных методов изучения водородной связи. Настоящая работа посвящена использованию молярных объемов веществ, имеющих водородные связи, для характеристики этой связи.

Установлено, что молекулярные объемы ряда соединений при известных условиях аддитивно слагаются из объемов составляющих их ионов, атомов или радикалов. Аддитивность молярных объемов обеспечивается одинаковым типом строения и характером химической связи сравниваемых веществ. Эти условия полностью реализованы у гомологических соединений в органической химии и изоморфных — в неорганической. Отклонения от аддитивности при сравнении молярных объемов таких соединений возможны лишь при появлении специфических особенностей в химическом строении; водородная связь является одной из таких специфических особенностей.

Образование водородной связи сопровождается, как известно, уменьшением расстояний между сооответствующими атомами. Это уменьшение влияет на степень заполнения пространства двояким образом. Оно увеличивает степень заполнения, если водородная связь соединяет только две структурные единицы, так как пространство между ними уменьшается, а плотность упаковки димеров остается такой же, как и мономеров. Степень заполнения пространства может уменьшаться, если имеется развитая система водородных связей, соединяющих структурные единицы в бесконечный каркас, так как здесь наряду с вышеприведенным имеется новый, более мощный фактор — увеличение межатомных пустот из-за отклонения упаковки атомов от плотнейшего типа.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классический пример повышения молярного объема из-за образования водородных связей представляет собой лед. При нуле градусов лед имеет молярный объем 19,643 см³, а вода 18,023 см³ [1]. Различие объемов обусловлено тем, что в структуре льда водородные связи сильнее развиты, чем в жидкой воде. В последнем случае водородные связи ослаблены вращением молекул H_2O.

Изменению молярного объема в связи с изменением прочности водородных связей Грётхейм [2] попытался придать количественную форму. Он нашел, что в отношении объемов вода ведет себя нормально лишь при

ысоких температурах и давлениях. Экстраполяцией можно получить бъем воды при комнатной температуре, соответствующий отсутствию водородных связей. Образование последних повышает молярный объем и тем ольше, чем ниже температура, пока, наконец, у льда не образуется двух рочных водородных связей. При этом молярный объем принимает максиальное значение. Используя данные по молярным объемам, можно определять степень развития водородных связей (x), как функцию температуры: ри 0°, $x = 0{,}44$, при 100° $x = 0{,}23$ и т. д. Случаю наиболее прочных одородных связей соответствует $x = 1$.

Упаковка молекул воды в многоводных кристаллогидратах подобна труктуре льда, в маловодных кристаллогидратах молекулы воды анимают одно из мест плотнейшей упаковки. Сравнение объемов воды таких кристаллогидратах позволит определить объемный инкремент водородной связи OH...O. Поскольку объемы атомов и молекул зависят т тех поляризационных условий, в которых они находятся, сравнение объемов кристаллизационной воды наиболее целесообразно проводить одной и той же соли. Это сравнение проделано в табл. 1. Данные по молярным объемам сульфатов взяты из работы Ракшита [3], для хлоридов тронция были использованы данные Вульфа и Хайгла [4].

Таблица 1

Соединения	Молярные объемы	V_{H_2O}	ΔV	Соединения	Молярные объемы	V_{H_2O}	ΔV
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	129,0	14,1	3,1	$CuSO_4$	44,4		
$NiSO_4 \cdot H_2O$	55,6	11,0		$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	145,7	14,5	2,8
$NiSO_4$	44,6	—		$FeSO_4 \cdot H_2O$	56,2	11,7	
$CoSO_4 \cdot 6H_2O$	130,1	14,2	3,7	$FeSO_4$	44,5		
$CoSO_4 \cdot H_2O$	55,2	10,5		$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	114,4	13,9	3,2
$CoSO_4$	44,7	—		$MnSO_4 \cdot H_2O$	55,7	10,7	
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	130,8	14,3	3,5	$MnSO_4$	45,0		
$MgSO_4 \cdot H_2O$	55,6	10,8		$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	135,60	14,0	3,3
$MgSO_4$	44,8	—		$SrCl_2 \cdot 2H_2O$	72,84	10,7	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	109,1	12,9	3,0	$SrCl_2$	51,37		
$CuSO_4 \cdot H_2O$	54,3	9,9					

Из таблицы видно, что объем воды у многоводных кристаллогидратов в среднем на 3,2 см³ больше, чем у маловодных. Это завышение обусловлено водородными связями OH...O, которые соединяют молекулы воды. Экзальтация молярного объема находится в соответствии с данными, полученными независимым путем: рефрактометрический метод указывает на наличие в многоводных кристаллогидратах водородных связей, причем по силе они должны уступать тем, которые действуют во льде [5].

Путем сопоставления молярных объемов можно обнаружить водородную связь, действующую не только между молекулами воды, но и между молекулой гидратной воды и кислородсодержащим анионом. В качестве примера возьмем гипс, у которого водород из кристаллизационной воды образует связь OH ... O с кислородом сульфат-иона [5,6]. Сопоставление молярных объемов показывает, что в случае $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ объем кристаллизационной воды завышен по сравнению с собственным значением: молярный объем $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ равен 74,2 см³, $CaSO_4$ — 46,9 см³ [7], отсюда на H_2O приходится 13,7 см³, что превышает на 2 см³ объем воды в $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ ($V_{H_2O} = 11{,}6$ см³), где нет водородных связей. Аналогично обстоит дело и в $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$: объем воды здесь 15,1 см³, т. е. на целых 4 см³ больше значения собственного объема кристаллизационной воды. Рефрактометрический метод подтверждает этот вывод — между фосфат-ионом и молекулами воды имеются водородные связи OH ... O [8].

Итак, объемный инкремент водородной связи ОН...О в кристаллогидратах колеблется от 2 до 4 см³. С этими значениями интересно сопоставить соответствующие данные, касающиеся связи NH...O. К определению объемного инкремента этой связи можно подойти, используя данные по растворам.

Вода, как известно из работы Берналла и Фаулера [9], имеет тетраэдрическую структуру, в которой все молекулы соединены друг с другом водородными связями. Изучением растворов аммониевых солей показано, что ион NH_4^+ точно входит в структуру воды, не изменяя плотности ее упаковки [10]. Следовательно, ион аммония полностью заменяет молекулу воды как по объему, так и по способности давать водородные связи со своими соседями. Если теперь сравнить объемы ионов NH_4^+ и Rb^+ в водных растворах, то видно, что объем иона аммония на 4,3 см³ (при 25°) больше, чем объем иона рубидия, хотя объемы кристаллических аммониевых и рубидиевых солей очень близки [10]. Различие объемов NH_4^+ и Rb^+ в воде обусловлено наличием водородных связей NH...O, соединяющих ион аммония с окружающими его молекулами воды. Подтверждением этого рассуждения служит зависимость объемной разницы от температуры: при 0° $\Delta V = 5{,}9$ см³, при 25° $\Delta V = 4{,}3$ см³, при 50° $\Delta V = 3{,}4$ см³ и т. д. Таким образом, по мере роста температуры и разрушения водородных связей различие объемов иона аммония и рубидия уменьшается.

Объемным инкрементом можно охарактеризовать не только водородную связь NH...O, но и связь NH...F. Этого можно достигнуть сравнением молярных объемов аммониевых и калиевых солей. Молярный объем зависит от двух причин: от типа упаковки и от объема самих структурных единиц. Различие молярных объемов веществ, кристаллизующихся в одном структурном типе, зависит только от объемов структурных единиц, если химическое взаимодействие между ними носит один и тот же характер. По этой причине молярные объемы галогенидов двух разных щелочных металлов отличаются друг от друга на постоянную величину [11]: $V_{Me_I X} = V_{Me_{II} X} + b$, где b равно разнице объемов ионов Me_I^+ и Me_{II}^+. Если же роль катиона будет играть аммоний, то константа b будет иметь одно значение, когда отсутствуют связи между водородом NH_4^+ и X, и другое — при наличии водородных связей NH...X.

В табл. 2 приведены молекулярные объемы (в $см^3 \cdot 10^{-24}$) рубидиевых и калиевых солей типа $Me_2ЭX_n$, кристаллизующихся в одном структурном типе [12].

Из таблицы видно, что разница молекулярных объемов рубидиевых и калиевых солей типа $Me_2ЭX_n$ равна в среднем 11,3 см³, среднее отклонение $\pm 1{,}4$ см³. Следовательно в данном случае молярный объем в известном приближении аддитивно слагается из ионных объемов V_{Me^+} и $V_{ЭX_n^{-}}$. Это обстоятельство позволяет выявить объемный инкремент водородной связи NH...F. В табл. 3 сопоставлены объемы гексахлоридов и бромидов калия и аммония, и отдельно — фтористых соединений. Цифровые данные взяты из цитированной уже работы Кокса и Шарпе [12].

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в случае хлористых и бромистых солей разница молекулярных объемов колеблется около величины 7,3 со средним отклонением 1 см³. У фтористых солей эта разница значительно больше — от 10,2 до 17,7. Поскольку у аммонийных фторидов имеются водородные связи NH...F [12], причем действие последних способствует более «ажурному» заполнению пространства, не позволяя ионам упаковываться плотнейшим образом, завышение объема есть следствие и характеристика этих водородных связей. Очевидно, чем сильнее водородные связи, тем более заметно упаковка ионов будет отличаться от плотнейшей, т. е. экзальтация объема должна характеризовать силу водородных связей. Для проверки этого предположения сопоставим

Таблица 2

Анионы	$V_{Rb_2ЭX_n}$	$V_{K_2ЭX_n}$	ΔV
$PtCl_6$	241,5	229,8	11,7
$PtBr_6$	282,0	270,8	11,2
$PdCl_6$	241,0	231,3	9,7
$PdBr_6$	280,3	269,3	11,0
$SnCl_6$	257,0	248,7	8,3
$SnBr_6$	301,5	290,2	11,3
SiF_6	150,4	135,0	15,4
GeF_6	140,5	127,3	13,2
TiF_6	143,5	130,2	13,3
MnF_6	140,7	131,6	9,1
BF_4	91,85	82,15	9,7
SbF_5	149,9	138,7	11,2
BeF_4	113,2	101,1	12,1

Таблица 3

Анионы	$V_{(NH_4)_2ЭX_n}$	$V_{K_2ЭX_n}$	ΔV
$PtCl_6$	238,0	229,8	8,2
$PtBr_6$	279,8	270,8	9,0
$PdCl_6$	239,0	231,3	7,7
$PdBr_6$	276,5	269,3	7,2
$SnCl_6$	297,0	290,2	6,8
$SnBr_6$	253,7	248,7	5,0
SiF_6	148,0	135,0	13.0
GeF_6	141,3	127,3	14,0
TiF_6	147,9	130,2	17,7
MnF_6	144,1	131,6	12,5
BF_4	92,35	82,15	10,2
SbF_5	153,3	138,7	14,6
BeF_4	114,7	101,1	13,6

кзальтацию объемов у $(NH_4)_2SiF_6$ и NH_4BF_4; они соответственно равны ,7 и 2,9 см³, т. е. водородная связь в кремнефториде аммония почти двое сильнее, чем в борофториде аммония. Рефрактометрический метод 3] подтверждает этот вывод — рефракция NH...F в кремнефториде ммония 0,31 см³, а в борофториде 0,17 см³, причем величина рефракции одородной связи характеризует ее силу.

Резюмируя вышенаписанное, можно сказать, что образование водо-одной связи в неорганических соединениях повышает молярный объем пределах 2—10 см³, причем величина экзальтации объема тем больше, ем больше сила водородной связи.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Определение объемного инкремента водородных связей в органи-еских соединениях мы будем производить путем сопоставления молярных бъемов членов ряда R — X — H, R — X — CH_3, R — X — C_2H_5, ..., де X — двухвалентный элемент (O,S и др.) или ряда

$$R-Y\begin{matrix}H\\H\end{matrix},\ R-Y\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix},\ R-Y\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix},\ \ldots;\quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}Y-H,\quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}Y-CH_3,\quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}Y-C_2H_5,\ \ldots$$

де Y — трехвалентный элемент (N,B и др.). Молярные объемы сосед-их членов таких рядов будут отличаться на одну и ту же величину бъем CH_2-группы) при отсутствии водородных связей, или на разные еличины при наличии водородных связей у первых членов этих рядов. опоставлением объемных разниц при наличии и в отсутствие водородных вязей можно выявить объемный инкремент водородной связи.

Однако такое сравнение можно проделывать, строго говоря, при ыполнении двух условий — одинаковости дипольных моментов и темпе-атур измерения плотностей у сравниваемых веществ. Эти условия дик-ются теорией жидкого состояния, согласно которой плотность жид-ости зависит от массы, собственного объема, формы молекул, а также температуры, дипольного момента и поляризуемости [13]. Поскольку рассматриваемых случаях масса, собственный объем и поляризуе-ость (рефракция) молекул изменяются аддитивно, а форма молекул стается постоянной, при сопоставлении необходимо уравнивать лишь мпературы и дипольные моменты.

В табл. 4 сравниваются молекулярные объемы соединений, у которых отсутствуют водородные связи [14]. Экспериментальные данные в этой таблице, как и во всех последующих, взяты из справочника Бельштейна.

Таблица 4

Соединения	μ(D)	$V^{0°}_{см^3}$	ΔV_{CH_2}
CH_3SH		53,68	
C_2H_5SH	1,39	72,05	18,37
CH_3SH		53,68	
CH_3SCH_3	1,40	71,25	17,57
$C_2H_5SC_2H_5$	1,58	105,32	17,04

Из таблицы видно, что разность молярных объемов приблизительно одинакова, и когда сравниваются настоящие гомологи (метильная группа замещается на этильную, как у первых двух соединений), и когда сравниваются псевдогомологи (водород замещается на метильную группу, третье и четвертое соединения). Разница молярных объемов соседних членов гомологического ряда обычно колеблется в пределах 16,2—18,2 см³ в зависимости от температуры, при которой производится сравнение [15]. Следовательно, тот принцип сравнения, который сформулирован выше, вполне оправдан; однако для количественных суждений необходимо учесть влияние температуры. Необходимость этого особенно наглядно видна на примере производных анилина (табл. 5). Таким образом основной вопрос количественного определения объемного инкремента водородной связи в органических соединениях сводится теперь к выбору температуры сравнения.

Таблица 5

Соединения	$V_{20°}$	ΔV	$V_{55°}$	ΔV	μ(D)
$C_6H_5NH_2$	91,14		91,94		1,53
$C_6H_5NHCH_3$	108,33	17,19	111,95	20,01	1,64
$C_6H_5N(CH_3)_2$	126,55	18,22	—	—	1,58
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	159,59	16,52	162,28		—
$C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$	—	—	147,07	15,21	—

Совершенно очевидно, что для строгого сравнения различные вещества надо поставить в одинаковые условия. Основоположник объемной химии, Копп [16], сравнивал молярные объемы веществ при температурах их кипения, школа Бильца [17] проводила сравнения при абсолютном нуле. Можно сравнивать молярные объемы веществ и при температурах плавления. Сравнение при температурах кипения исключает различие межмолекулярных сил, что не подходит к нашему случаю, так как нам нужно как раз изучать такое различие. Сравнение объемов при нуле градусов дает сведения о твердых телах. В данном случае наиболее целесообразно сравнивать молярные объемы при температуре плавления, так как водородные связи, действующие между молекулами в жидком состоянии, наиболее сильно будут проявляться вблизи точек плавления; к то-

ту же температуры плавления являются соответственными температурами [18].

Для сравнения объемов тел при какой-то определенной температуре надо знать плотности этих веществ при различной температуре и экстраполяцией получить значение, соответствующее заданной температуре.

В табл. 6 и 7 приведены значения молярных объемов жирных кислот и их эфиров при 0 и 20°, в табл. 8 и 9 разницы между молярными объемами членов ряда: кислота — метиловый эфир—этиловый эфир и т. д.

Таблица 6

Молярные объемы жирных кислот и их эфиров при 0°

R	Кислота	Метиловый эфир	Этиловый эфир	Пропиловый эфир	Бутиловый эфир	Амиловый эфир
H	—	59,86	78,14	94,87	112,21	128,02
CH_3	—	77,22	95,31	112,21	128,85	145,26
C_2H_5	72,98	93,86	111,93	128,79	145,26	161,79
C_3H_7	90,05	111,00	129,12	145,78	162,30	178,51
C_4H_9	106,68	127,70	145,78	162,16	178,76	$195,19_5$
C_5H_{11}	122,95	144,02	162,07	178,85	195,28	211,67
C_6H_{13}	139,47	160,57	178,56	195,24	211,71	228,15
C_7H_{15}	155,56	176,96	194,82	211,14	227,79	244,40
C_8H_{17}	—	193,16	211,31	$229,08_5$	245,80	262,46

Таблица 7

Молярные объемы жирных кислот и их эфиров при 20°

R	Кислота	Метиловый эфир	Этиловый эфир	Пропиловый эфир	Бутиловый эфир	Амиловый эфир
H	37,71	61,63	80,80	97,83	114,95	131,66
CH_3	57,21	79,33	97,85	115,04	131,95	
C_2H_5	74,55	96,29	114,84	131,86	148,71	
C_3H_7	91,93	113,82	132,18	149,12	165,59	
C_4H_9	108,24*	129,82*	148,26*	164,95*	181,84*	

* Молярный объем при 15°.

Из таблиц (табл. 6—9) следует, что 1) разница между членами ряда этиловый — пропиловый — бутиловый эфиры примерно одинакова при 0 и 20° и равна соответственно $16,5_5 \pm 0,3$ см³ и $16,8_3 \pm 0,3$ см³; 2) разница между метиловым и этиловым эфиром отлична от разницы между последующими членами и равна при 0° $17,9_4 \pm 0,1$ см³ и при 20° $18,4 \pm 0,2_5$ см³, т. е. на 1,4 см³ больше разницы для последующих членов при 0° и на 1,6 см³ при 20°; 3) разница между кислотой и метиловым эфиром примерно одинакова для кислот от $C_2H_5C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -OH\end{smallmatrix}$ до $C_6H_{13}C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -OH\end{smallmatrix}$ и равна при 0° $21,0 \pm 0,1$ см³ (для $C_7H_{15}C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -OH\end{smallmatrix}$ разница равна при 0° 21,4 см³, для $C_2H_5C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -OH\end{smallmatrix}$ и $C_3H_7C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ -OH\end{smallmatrix}$ при 20° разница равна уже $21,7_4$ и $21,8_9$ см³ соответственно).

Таким образом, истинный объем кислот (от C_3 до C_8) при нуле градусов примерно на 6 см³ ниже, чем аддитивно вычисленный. При 20° эта

Таблица 8

Разница между членами ряда $RC\langle^{O}_{OH}$, $RC\langle^{O}_{OCH_3}$, $RC\langle^{O}_{OC_2H_5}$, ... при 0°

R	Δ Метиловый эфир—кислота	Δ Этиловый эфир—метиловый эфир	Δ Пропиловый эфир—этиловый эфир	Δ Бутиловый эфир—пропиловый эфир	Δ Амиловый эфир—бутиловый эфир	Δ Между истинным и аддитивным объемом кислоты
CH_3		18,09	16,90	16,64	16,41	—
C_2H_5	20,88	18,07	16,86	16,47	16,54	$5,8_5$
C_3H_7	20,95	18,12	16,66	16,52	16,21	$5,9_7$
C_4H_9	21,02	18,08	16,38	16,60	16,44	$6,0_0$
C_5H_{11}	21,07	18,05	16,78	16,43	16,39	$6,0_2$
C_6H_{13}	21,10	17,99	16,68	16,47	16,44	$5,9_9$
C_7H_{15}	21,44*	17,86	16,32	16,65	16,61	$6,1_6$
Среднее	$20,9_9$**	$17,9_4$	$16,5_9$	$16,5_4$	$16,4_5$	$6,0 \pm 0,15$

* Переохлажденная жидкость; т. пл. + 16,2.
** Без $C_7H_{15}COOH$.

Таблица 9

Разница между членами ряда $RC\langle^{O}_{OH}$, $RC\langle^{O}_{OCH_3}$, $RC\langle^{O}_{OC_2H_5}$, ... при 20°

R	Δ Метиловый эфир—кислота	Δ Этиловый эфир—метиловый эфир	Δ Пропиловый эфир—этиловый эфир	Δ Бутиловый эфир—пропиловый эфир	Δ Амиловый эфир—бутиловый эфир	Δ Между истинным и аддитивным объемом кислоты
H	23,92	18,17	17,03	17,12	16,71	$9,4_3$
CH_3	22,12	18,62	17,19	16,91	16,73	$6,9_8$
C_2H_5	21,74	18,55	17,02	16,85	—	$6,6_3$
C_3H_7	21,89	18,36	16,94	16,47	—	$6,5_9$
Среднее	—	18,4	$17,0_8$	16,8	16,2	—
C_4H_9	21,59*	18,45*	16,69*	—	—	6,42*

* При 15°.

разница для $C_2H_5C\langle^{O}_{OH}$ повышается до $6,6_3$ см^3, а для $C_3H_7C\langle^{O}_{OH}$ до $6,5_9$ см^3. Интересно, что для метиловых эфиров истинный молекулярный объем также несколько ниже, чем аддитивный. Как и для кислот, для метиловых эфиров такое сжатие можно объяснить возникновением водородных связей. В группе OCH_3 из-за влияния кислородного атома водород CH_3-группы несет небольшой положительный заряд, который и приводит к возникновению слабых водородных связей типа CH...O. В литературе имеется указание, что такие связи могут существовать [19]. На ассоциацию этого типа указывает также отклонение от аддитивного значения (в сторону увеличения) температур кипения метиловых эфиров. Это видно из рис. 1 и 2 (молярные объемы при точке кипения бутилового, пропилового и этилового эфиров лежат на одной прямой, а для метилового эфира и кислот отклоняются от этой прямой).

Как уже указывалось, изучение отклонения истинного молярного объема от аддитивного следует производить при соответственных температурах, ибо при сравнении объемных разностей просто при одинаковых температурах мы не учитываем различного состояния веществ (температура сравнения неодинаково отстоит от температуры плавления для различных веществ). За температуру сравнения мы берем температуру плавления. Однако для получения $\Delta V_{\text{т. пл}}$ необходимо знать изменение молярных объемов с температурой.

Отклонение аддитивно вычисленной прямой (или в общем случае кривой) изменения молярного объема с температурой от истинной кривой неодинаково для кислот и метиловых эфиров.

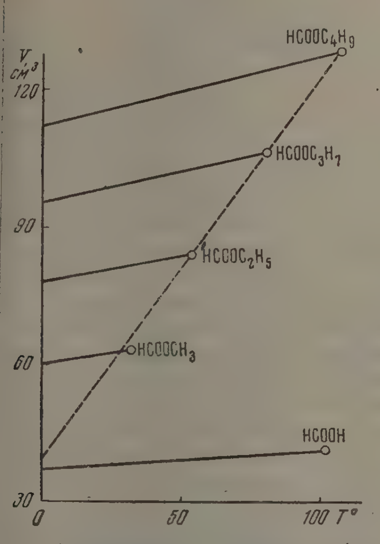


Рис. 1. Изменение молярных объемов с температурой; кривые проведены до точек кипения

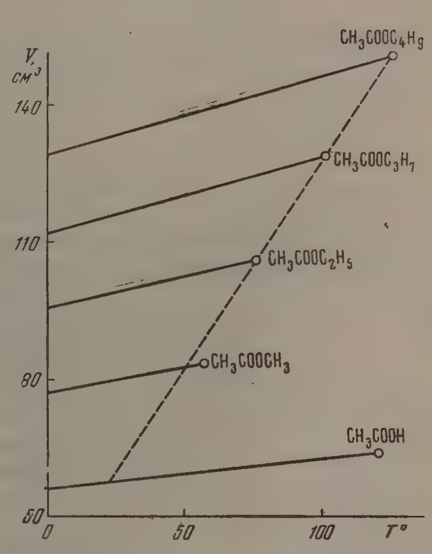


Рис. 2. Изменение молярных объемов с температурой; кривые проведены до точек кипения

У метилового эфира для большинства температур $(\partial V_{\text{адд}} / \partial t)_{t=t_1} \approx \approx (\partial V_{\text{ист}} / \partial t)_{t=t_1}$ (т. е. в случае прямолинейной зависимости прямые для аддитивного и истинного молярных объемов примерно параллельны друг другу).

Для кислот $(\partial V_{\text{адд}} / \partial t)_{t=t_1} > (\partial V_{\text{ист}} / \partial t)_{t=t_1}$ (в случае прямолинейной зависимости прямая аддитивных молярных объемов идет круче к оси температур, чем прямая истинных молярных объемов, и разница между их ординатами меняется при изменении температуры). Так как мы берем небольшие области температур вблизи точек плавления кислот, то аддитивный и истинный молярные объемы кислот в этих пределах линейно меняются с температурой, а значит, и разница между этими объемами линейно зависит от температуры.

Таким образом, предполагая $\Delta V = kT$, можно вычислить $\Delta V_{\text{т. пл.}}$ (табл. 10).

Интересно отметить, что изменение $\Delta V_{\text{т. пл.}}$ в ряду кислот аналогично изменению их констант диссоциации (рис. 3). Если изменение констант диссоциации связано с силой водородной связи [20], то можно сделать вывод, что изменение $\Delta V_{\text{т. пл.}}$ в ряду кислот пропорционально силе водородной связи.

Таблица 10

Кислота	Температура абс. T	ΔV_T	$\frac{\Delta V}{T}$	$\frac{\Delta V}{T}$ средн.	Температура плавления	ΔV т. пл.
HCOOH	293	9,4	0,032	—	281,6	9,0
CH_3COOH	293	$6{,}9_8$	$0{,}023_8$	—	289,7	6,9
C_2H_5COOH	273	$5{,}8_5$	0,021	0,022	252,4	$5{,}5_5$
	293	$6{,}6_8$	$0{,}022_6$			
C_3H_7COOH	273	$5{,}9_6$	$0{,}021_8$	$0{,}022_1$	270	
	293	$6{,}5_9$	$0{,}022_4$			5,9
C_4H_9COOH	273	$6{,}0_0$	0,022	$0{,}0221_5$		5,3
	288	$6{,}4_2$	$0{,}022_3$		238,6	
$C_5H_{11}COOH$	273	$6{,}0_3$	0,022	—	271,6	6,0
$C_6H_{13}COOH$	273	$5{,}9_9$	$0{,}0219_4$	—	262,6	5,8

Можно определить также объемный инкремент водородных связей, действующих между молекулами спиртов. Однако вопрос здесь несколько сложнее: если в ряду жирные спирты—эфиры форма молекул, масса, собственный объем, поляризуемость меняются так же, как в ряду кислоты — эфиры, то дипольный момент изменяется иначе. В табл. 11 приведены экспериментальные данные.

Таблица 11

Соединения	μ (D)
CH_3OH	1,66—1,71
C_2H_5OH	1,67—1,71
C_3H_7OH	1,64—1,69
$(CH_3)_2O$	1,29—1,31
$CH_3OC_2H_5$	1,22
$C_2H_5OC_2H_5$	1,13—1,20
$C_3H_7OC_3H_7$	1,16—1,20
$C_2H_5OC_5H_{11}$	1,15

При переходе от эфиров к спиртам наблюдается резкое увеличение дипольного момента. Поэтому к увеличению плотности спиртов за счет водородной связи (как у кислот) прибавляется увеличение плотности за счет дипольного взаимодействия молекул. Большой интервал экстраполяции также ведет к большой ошибке в вычислении $\Delta V_{т. пл.}$.

Данные табл. 12 показывают, что ΔV_T более сложно зависит от температуры, чем в случае кислот. Но хотя ошибка экстраполяции и велика, все же четко видно, что $\Delta V_{т. пл.}$ спиртов меньше, чем кислот. Для того чтобы уменьшить ошибку экстраполяции и исключить влияние дипольного момента, можно взять ряд этиленгликоль — эфиры и глицерин — эфиры (т. пл. этиленгликоля $\sim -11°$, дипольные моменты: этиленгликоль — $\mu = 2{,}30$ D; метиловый эфир $\mu = 2{,}20$ D; этиловый эфир $\mu = 2{,}20$ D[21] т. пл. глицерина $+18{,}5°$).

Таблица 12

Спирты	Темп. абс. T	ΔV_T	$\frac{\Delta V}{T^2}$	$\frac{\Delta V}{T^2}$ средн.	Т. пл.	ΔV т. пл.
Метиловый	273	10,8	53,0	52,5	175,3	2,8
	293	$13{,}1_2$	52,1			
Этиловый	273	10,9	53,5		161	2,2
	293	13,3	52,8	53,1		
Пропиловый	273	10,8	53,0	—	147	1,7
Бутиловый	273	10,4	51,3	—	183	3,1

В табл. 13 приводятся молярные объемы при 20°. Средняя разница между этиловым, пропиловым, бутиловым, амиловым эфирами равна 17,0 ± ± 0,2 см³. Молярный объем этиленгликоля, аддитивно вычисленный, равен $97{,}0_5 - 34{,}1_6 = 63{,}0$ см³, отсюда $\Delta V_{20°}$ равно 7,2 см³ и $\Delta V_{\text{т. пл.}}$, вычисленное в предположении $\Delta V = kT^2$, равняется 5,8 см³, а вычисленная по формуле $\Delta V = kT^3$ равняется 5,1 см³; таким образом среднее будет $5{,}4_5$ см³ $\pm\, 0{,}3_5$ см³.

Для глицерина (табл. 14) аддитивный молярный объем 79,87 см³. Отсюда $\Delta V_{25°} = 5{,}66$ см³ и $\Delta V_{\text{т. пл.}} \approx 5{,}3$ см³; таким образом $\Delta V_{\text{т. пл.}}$ этиленгликоля и глицерина очень близки друг к другу и значительно выше, чем у одноатомных спиртов.

В случае ароматических соединений определение объемного инкремента, приходящегося на водородную связь, еще сложнее. Как известно, существуют два типа водородных связей; межмолекулярная и внутримолекулярная. Межмолекулярная водородная связь должна привести к уменьшению молярного объема по сравнению с аддитивным, внутримолекулярная водородная связь не должна оказывать существенного влияния на молярный объем.

Количественная характеристика влияния межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи на молярный объем пока затруднительна, так как дипольный момент и поляризуемость у соответствующих соединений существенно различаются. Так как мы не в состоянии еще количественно оценить влияние дипольного момента и поляризуемости на плотность жидкости в случае органических соединений, приходится ограничиться лишь качественной стороной.

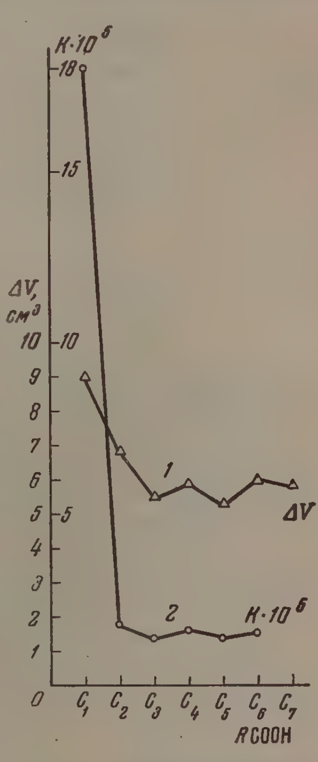


Рис. 3. Изменение констант диссоциации (*1*) и объемных инкрементов водородной связи (2) в ряду жирных кислот

Из данных табл. 15 видно, что изменение молярного объема при переходе от окси- к метоксисоединениям в случае межмолекулярной водородной связи значительно больше, чем в случае внутримолекулярной. У диоксибензолов и пирокатехина (о-диоксибензол), вероятно, имеются и межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи одновременно, тогда как у гваякола (о-метоксифенол) только внутримолекулярные связи [29].

Таблица 13

Спирты	d_4^{20}	V_{20}	ΔV
$HO(CH_2)_2OH$	1,1132	55,76	23,46
$CH_3O(CH_2)_2OH$	0,9605	79,22	17,83
$C_2H_5O(CH_2)_2OH$	0,9286	97,05	17,24
$C_3H_7O(CH_2)_2OH$	0,9112	114,29	16,83
$C_4H_9O(CH_2)_2OH$	0,9012	131,12	16,96
$C_5H_{11}O(CH_2)_2OH$	0,8927	148,08	

Таблица 14

Вещество	Плотность	Молярный объем
Глицерин	$d_4^{25} = 1{,}2544$	74,21
1-Метиловый эфир	$d_4^{25} = 1{,}111$	96,42
1-Этиловый эфир	$d_4^{25} = 1{,}063$	113,97
1-Пропиловый эфир	$d_4^{18} = 1{,}074$	$125{,}86_5$
1-Бутиловый эфир	$d_4^{18} = 1{,}002$	148,91

Таблица 15

Соединение	M	d^{18°	Молярный объем	ΔV	$V_{OH....O}$
о-Нитроанизол	153,13	1,144	133,85	17,64	
о-Нитрофенол	139,11	1,197	116,21		
м-Нитроанизол	153,13	1,138	134,56	23,19	5,55
м-Нитрофенол	139,11	1,249	111,37		
п-Нитроанизол	153,13	1,150	133,15	23,18	5,54
п-Нитрофенол	139,11	1,265	109,97		
о-Метоксибензальдегид	136,14	1,025	132,82	15,96	
о-Оксибензальдегид	122,12	1,045	116,86		
м-Метоксибензальдегид	136,14	1,022	133,20	23,58	7,62
м-Оксибензальдегид	122,12	1,114	109,62		
п-Метоксибензальдегид	136,14	1,029	132,30	24,61	8,65
п-Оксибензальдегид	122,12	1,134	107,69		
о-Метоксиацетофенон	150,16	0,988	151,98	18,25	
о-Оксиацетофенон	136,14	1,018	133,73		
м-Метоксиацетофенон	150,16	0,988	150,46	24,53	6,28
м-Оксиацетофенон	136,14	1,081	125,94		
п-Метоксиацетофенон	150,16	1,004	149,56	24,89	6,64
п-Оксиацетофенон	136,14	1,092	124,67		
о-Метоксифенол	124,13	1,022	121,47	24,63	5,27
о-Диоксибензол	110,11	1,137	96,84		
м-Метоксифенол	124,13	1,052	118,00	23,49	4,13
м-Диоксибензол	110,11	1,165	94,51		
о-Диметоксибензол	138,15	0,981	140,82	19,36	
о-Метоксифенол	124,13	1,022	121,46		
м-Диметоксибензол	138,15	0,965	143,18	25,18	5,82
м-Метоксифенол	124,13	1,052	118,00		
п-Диметоксибензол	138,15	0,972	142,15	25,04	5,68
п-Метоксифенол	124,13	1,060	117,11		
о-$CH_3OC_6H_4COOC_2H_5$	180,19	1,006	179,11	17,15	
о-$HOC_6H_4COOC_2H_5$	166,17	1,026	161,96		
п-$CH_3OC_6H_4COOC_2H_5$	180,19	1,016	177,35	23,20	6,05
п-$HOC_6H_4COOC_2H_5$	166,17	1,078	154,15		

Из таблицы видно, что при образовании связи OH...O в ароматических соединениях молярный объем уменьшается на 4,1—8,6 $см^3$.

Для определения влияния водородной связи NH...N на молярный объем в гетероциклических соединениях можно воспользоваться следующим приемом. Если у одного какого-либо соединения имеется связь NH...N, а у изомерного ему — такая связь отсутствует, разница в молярных объемах будет обусловлена этой связью, если другие свойства, влияющие на плотность, будут близки. Ввиду того что в литературе отсутствуют данные по плотностям таких соединений, измеренных при разных температурах, невозможно определить $\Delta V_{т.пл.}$, и мы ограничимся лишь полуколичественной характеристикой.

В табл. 16 проделаны расчеты объемного инкремента водородной связи NH...N.

Таблица 16

Соединение	Плотность	Молярный объем	Δ V
N-Метилпиррол	$d_4^{15}=0,9145$	88,73	2,86
α-Метилпиррол	$d_4^{15}=0,9446$	85,87	
N-Пропилпирролидин	$d_4^{20}=0,8171$	138,54	4,58
β-Пропилпирролидин	$d_4^{20}=0,8450$	133,96	
N-Метилпиперидин	$d_4^{15}=0,8196$	121,01	3,77
α-Метилпиперидин	$d_4^{15}=0,8459$	117,24	

Резюмируя все сказанное относительно органических соединений, приходим к заключению, что образование межмолекулярной водородной связи вызывает уменьшение молярного объема.

При возникновении водородной связи OH...O молекулярный объем уменьшается на 5,5—9,0 $см^3$ у кислот, на 5,4 $см^3$ у многоатомных жирных спиртов, на 1,7—3,1 $см^3$ у одноатомных жирных спиртов и на 4,1—8,6 $см^3$ у ароматических спиртов и кислот.

Водородная связь NH...N производит гораздо меньшее сжатие, чем связь OH...O,— ее объемный инкремент колеблется в пределах 2,9—4,6 $см^3$. Численные значения изменений молярных объемов находятся в соответствии с энергиями водородных связей: энергия связи OH...O в карбоновых кислотах оценивается в среднем в 8 ккал, в спиртах и фенолах в 5—6 ккал, водородная связь NH...N имеет энергию от 1 до 3 ккал [23].

ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы показано:

1. Образование водородных связей в неорганических веществах повышает молярный объем соединений.

2. Образование межмолекулярных водородных связей в органических соединениях понижает их молярные объемы, тогда как внутримолекулярная водородная связь не оказывает существенного влияния.

3. Величины объемных инкрементов водородных связей изменяются симбатно их силам.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wirtz, Angew. Chem., A59, 138, 1947.
2. K. Grjotheim, J. Krogh—Moe, Nature, 173, 774, 1954.
3. J. Rakshit, Zs. Electrochem., 33, 578, 1927.
4. P. Wulf, A. Heigl, Zs. phys. Chem., A153, 208, 1931.
5. С. С. Бацанов, Вестн. МГУ, 9, 95, 1954.
6. А. И. Стеханов, ДАН, 92, 281, 1953.
7. W. Biltz, Zs. anorg. Chem., 193, 321, 1930.
8. С. С. Бацанов, Усп. химии, 24, 688, 1955.
9. J. Bernal, R. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.

10. K. Fajans, O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
11. W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig, 1934.
12. B. Cox, A. Sharpe, Journ. Chem. Soc., 1798, 1954.
13. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 28, 205, 1954.
14. Н. В. Сиджвик, Природа связей в химических соединениях, Химтеоретиздат, 1936, стр. 145.
15. S. Kurtz, A. Sankin, Ind. Eng. Chem., 46, 2186, 1954.
16. H. Kopp, Ann., 72, 223, 1841.
17. W. Biltz, Ber. A68, 91, 1935.
18. Р. Креман, и М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, Изд-во химич. лит-ры, 1939, стр. 9.
19. C. S. Marvel, M. J. Copley u. F. Ginsberg, Journ. Amer. Chem Soc., 62, 3109, 1940.
20. А. Е. Луцкий, Усп. химии, 23, 479, 1954
21. S. Gokhale, N. Phalnikar a. S. Rhave, Journ. Univ. Bombay A11, 56, 1943.
22. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, 24, 404, 1954.
23. J. Robertson, Organic crystals and molecules, Ithaca, 1953, стр. 228.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

III. ГАЛОГЕНИДЫ КАДМИЯ

П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов и Н. Г. Рамбиди

В предыдущей работе [1] нами выполнено электронографическое изучение строения молекул хлористого, бромистого и иодистого цинка. В настоящей работе проведено электронографическое исследование строения молекул галогенидов кадмия. В литературе имеются данные по геометрическим параметрам молекул хлористого, бромистого и иодистого кадмия [2,3], но отсутствуют данные для фтористого кадмия. Последний обладает высокой температурой кипения (1758°C), а описанные различными авторами [3,4] конструкции испарителей не позволяли для вещества с температурой кипения выше 1100—1300°C получить давление пара, необходимое для электронографического исследования. В настоящей работе удалось преодолеть указанное затруднение, что позволило установить конфигурацию, определить и уточнить геометрические параметры молекул всех галогенидов кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная аппаратура и методика, применявшиеся для получения электронограмм, описаны ранее [5].

В работе использовались препараты $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 высокой степени чистоты, полученные из Института чистых реактивов; CdF_2 был приготовлен по способу, описанному в работе [6]. Хлористый и бромистый кадмий были исследованы при помощи высокотемпературного испарителя с радиационным нагревом ампулы новой конструкции, а фтористый кадмий с испарителем, в котором нагрев ампулы осуществляется электронной бомбардировкой*. Эти испарители позволили достичь необходимого давления пара исследуемого вещества. Поскольку испаритель с нагревом ампулы электронной бомбардировкой дает значительное количество света, то при его использовании принимались специальные меры для предупреждения засвечивания фотопластинок. В настоящей работе предохранение эмульсии фотопластинок от засветки осуществлялось двумя способами: 1) напылением в вакууме тонкого (3—5 μ) слоя металлического кальция, который после проведения съемки и извлечения пластинок из фотокамеры смывался разбавленной соляной кислотой, и 2) защитой фотоэмульсии алюминиевой фольгой толщиной 5—10 μ, натянутой на металлическую рамку. Расчет электронограмм в обоих случаях дал совпадающие результаты. Следует отметить, что выключение нагрева испарителей во время экспозиции не производилось вследствие незначительного возмущающего действия поля в обоих испарителях на электронный луч.

Для паров фтористого кадмия получено пять, а для остальных галогенидов — по две серии электронограмм и по три снимка в серии при длинах волн электронов от 0,0408 до 0,0565Å.

Электронограммы, полученные от CdF_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2, имели соответственно 4,6, 6 и 7 правильно расположенных интерференционных колец, интенсивность которых равномерно спадает от центра к периферии.

---

* Конструкции обоих типов высокотемпературных испарителей были разработаны в Научно-исследовательском вакуумном институте в соответствии с техническим заданием лаборатории электронографического исследования молекул Химического факультета МГУ.

Все кольца имеют асимметричный контур с интенсивностью, круто поднимающейся на внутренней стороне кольца и более полого на внешней. Асимметрия колец очень слабо выражена на электронограммах фторида и наиболее сильно на электронограммах иодида, где появляются дополнительные ступеньки интенсивности с внешней стороны кольца.

Расшифровка электронограмм производилась визуально по методу проб и ошибок [7], а также по методу радиального распределения в варианте Уолтера и Бича [8].

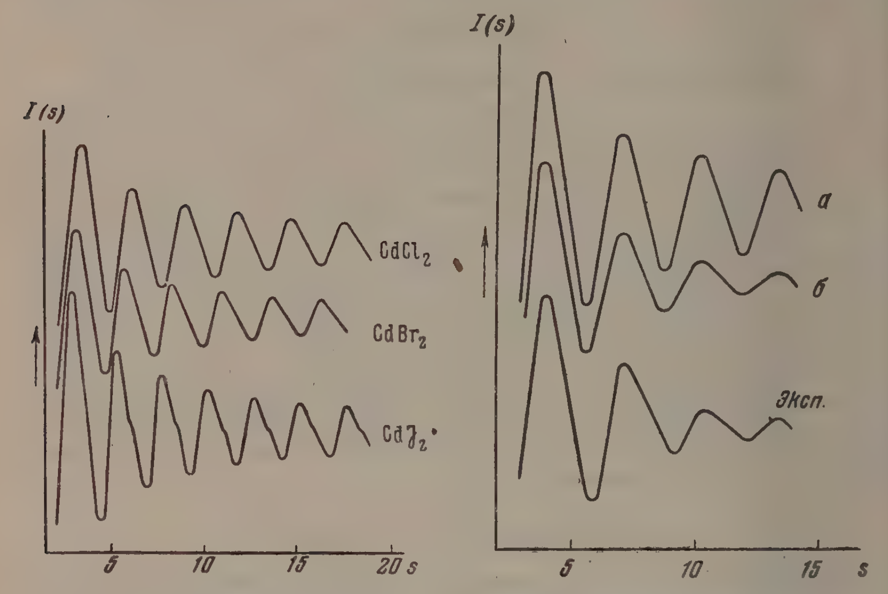


Рис. 1. Теоретические кривые интенсивности. Валентный угол 180°. Для $CdCl_2$ масштаб по оси ординат увеличен в 2,5 раза

Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для CdF_2: *а* — без учета температурного множителя; *б* — с учетом температурного множителя и экспериментальная кривая

Описанный вид электронограмм паров $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 хорошо воспроизводится теоретическими кривыми углового распределения рассеянных электронов с валентным углом кадмия в 180° (рис. 1). В случае CdF_2 теоретическая кривая интенсивности не воспроизводит быстрого спада интенсивности с увеличением угла рассеяния, полученного на электронограммах (рис. 2). Поскольку электронограммы фтористого кадмия были сняты при температуре выше 1500°С, то представлялось целесообразным учесть возрастание амплитуд колебаний атомов в исследуемой молекуле при высоких температурах, вызывающее изменение в дифракционной картине.

Джеймсом [9] было показано, что влияние температуры на рассеяние рентгеновских лучей газовыми молекулами можно учесть введением в функцию рассеяния множителя $e^{-a_{ij}s^2}$, где a_{ij} пропорционально среднеквадратичному изменению расстояния между i-м и j-м атомами и $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$ (λ — длина волны и ϑ — угол рассеяния рентгеновских лучей). Аналогичный множитель вводится и в случае рассеяния электронов молекулами [10]. Среднеквадратичное изменение расстояний Cd — F и F — F при температуре 1500° С нами было вычислено по формулам Дебая [11] с использованием силовой постоянной $f = 1{,}3 \cdot 10^5$ дин/см, найденной линейной экстраполяцией данных [12] для молекул хлористого,

Таблица 1

Молекула CdF_2; $r_{теор} = 1,98$ Å, $a_{ij} = 0,01$

Макс.	Мин.	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+15	3,84	3,90	0,985	1,95
	2	— 8	5,53	5,76	(0,960)	(1,90)
2		+ 7	7,03	7,03	1,000	1,98
	3	— 3	8,75	8,96	(0,977)	(1,93)
3		+ 2	10,20	10,20	1,000	1,98
	4	— 1,5	11,86	11,95	0,992	1,96
4		+ 1	13,37	13,30	1,005	1,99
					Среднее значение 0,997	1,97
					Среднее отклонение ±0,006	± 0,01

Таблица 2

Молекула $CdCl_2$; $r_{теор} = 2,21$ Å

Макс.	Мин.	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+20	3,43	3,75	(0,915)	(2,02)
	2	—15	5,01	5,38	(0,931)	(2,06)
2		+10	6,29	6,24	0,992	2,19
	3	— 8	7,87	7,96	0,989	2,19
3		+ 7	9,14	9,09	1,006	2,22
	4	— 6	10,72	10,73	0,999	2,21
4		+ 5	11,99	12,00	0,999	2,21
	5	— 4	13,57	13,60	0,998	2,21
5		+ 3	14,83	14,90	0,995	2,20
	6	— 3	16,41	16,45	0,998	2,21
6		+ 2	17,69	17,52	1,010	2,23
					Среднее значение 0,998	2,21
					Среднее отклонение ±0,006	± 0,01

Таблица 3

Молекула $CdBr_2$; $r_{теор} = 2,37$ Å

Макс.	Мин.	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+20	3,14	3,53	(0,890)	(2,11)
	2	—10	4,73	4,92	(0,961)	(2,28)
2		+10	5,82	5,87	0,992	2,35
	3	— 8	7,40	7,54	0,981	2,33
3		+ 7	8,47	8,40	1,008	2,39
	4	— 6	10,05	10,18	0,987	2,34
4		+ 5	11,12	11,10	1,002	2,38
	5	— 4	12,71	12,73	0,998	2,37
5		+ 3	13,77	13,65	1,009	2,39
	6	— 2	15,37	15,32	1,003	2,38
6		+ 2	16,43	16,30	1,008	2,39
					Среднее значение 0,999	2,37
					Среднее отклонение ±0,008	± 0,02

Таблица 4

Молекула CdJ_2; $r_{теор} = 2,55$ Å

Макс.	Мин.	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор} / s_{эксп}$	$r_{эксп}$
1		+20	2,89	2,96	(0,976)	(2,49)
	2	—10	4,45	4,52	0,985	2,51
2		+10	5,38	5,38	1,000	2,55
	3	— 8	6,93	6,86	1,010	2,58
3		+ 7	7,84	7,91	0,991	2,53
	4	— 6	9,39	9,32	1,008	2,57
4		+ 5	10,30	10,35	0,995	2,54
	5	— 4	11,85	11,60	(1,022)	(2,61)
5		+ 3	12,78	12,86	0,994	2,53
	6	— 2	14,33	14,13	1,014	2,59
6		+ 2	15,24	15,26	0,999	2,55
	7	— 1	16,77	16,78	0,999	2,55
7		+ 1	17,69	17,92	0,987	2,52
					Среднее значение 0,998	2,55
					Среднее отклонение ± 0,007	± 0,02

бромистого и иодистого кадмия. Полученное для a_{ij} значение 0,01 оказалось одинаковым для обоих членов суммы в функции рассеяния. Из рис. 2, на котором приведены теоретические кривые интенсивности рассеянных электронов: кривая *а* — без учета температурного множителя, кривая *б* — с учетом температурного множителя и экспериментальная кривая, видно, что введение температурного множителя обеспечивает необходимое затухание и некоторое расширение максимумов в полном соответствии с экспериментальной кривой.

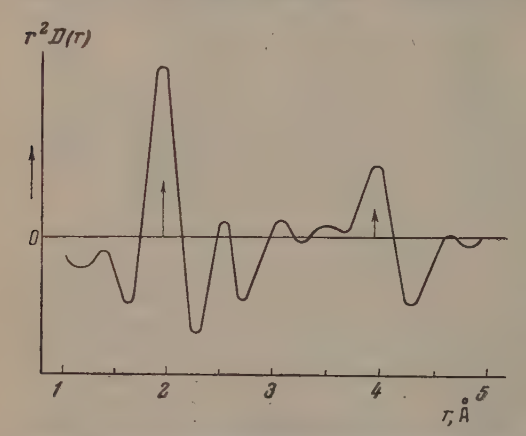


Рис. 3. Кривая радиального распределения для молекулы CdF_2

Валентный угол кадмия в исследованных молекулах определяется с различной точностью: с наибольшей (порядка ±10°) в иодиде и с наименьшей во фториде. Кривая интенсивности для CdJ_2 с углом J — Cd — J = 160° утрачивает характерную асимметрию и не согласуется с экспериментальной кривой, в то время как кривые интенсивности для CdF_2 мало отличаются друг от друга при варьировании валентного угла в пределах от 180 до 90°. Это связано с тем, что в выражении интенсивности рассеянных электронов молекулой CdF_2 член, соответствующий расстоянию F — F, по величине составляет лишь около 9% от члена, соответствующего расстоянию Cd — F. Повидимому, надежное определение валентного угла в молекуле CdF_2 электронографическим методом невозможно. Однако на основании представлений о направленных валентностях и обобщении экспериментальных результатов по геометрии молекул [13] следует ожидать, что валентный угол кадмия во всех галоидпроизводных должен быть близким к 180°.

В табл. 1, 2, 3 и 4 для всех исследованных молекул приведены средние значения величин $s_{эксп} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$ (λ — длина волны электронов, ϑ — угол рассеяния для каждого интерференционного кольца), рассчитанные величины $s_{теор}$ и межатомные расстояния $r_{эксп}$ в ангстремах, вычисленные по методу проб и ошибок.

Поскольку молекула CdF_2 исследовалась впервые, то для нее была построена кривая радиального распределения (рис. 3), из которой получены значения $r(Cd - F) = 1{,}97$ Å и $r(F - F) = 3{,}97$ Å, что указывает на линейную конфигурацию молекулы и подтверждает значения межатомных расстояний, полученных по методу проб и ошибок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненное электронографическое исследование геометрии молекул CdF_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdJ_2 показало, что все они обладают линейным строением. Эта конфигурация отвечает валентному состоянию центрального атома — кадмия. Полученные нами геометрические параметры молекул галогенидов кадмия вместе с литературными данными приведены в табл. 5.

Как видно (табл. 5), результаты, полученные нами, хорошо согласуются с литературными данными. Значение расстояния Cd — J = 2,60Å, полученное норвежскими авторами [2], повидимому, несколько завышено. Об этом свидетельствует также сопоставление наших данных [1] с данными этих же авторов [2] по молекуле ZnJ_2. На вероятное завышение результата в работе [2] по молекуле CdJ_2 указывают и английские авторы [3].

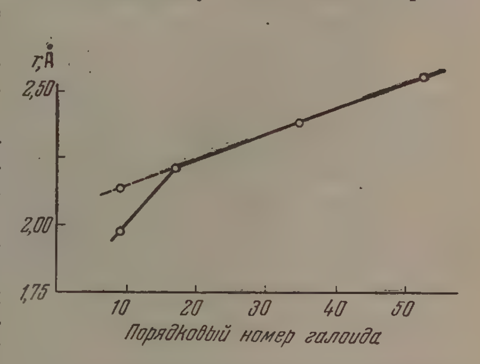


Рис. 4. Изменение межатомного расстояния Cd—X в зависимости от порядкового номера галоида

Интересно отметить, что межатомные расстояния в ряду хлор-, бром- и иодпроизводных кадмия (рис. 4) изменяются по линейному закону в зависимости от порядкового номера галоида, а расстояние Cd—F оказывается сильно заниженным по сравнению с значением, полученным линейной экстраполяцией. Возможно, что это резкое отступление от линейного закона будет характерным и для других фторидов.

Таблица 5

Геометрические параметры молекул галогенидов кадмия

Соединение	Расстояние Cd—X	Расстояние X—X	Конфигурация	Литературные данные: Расстояние Cd—X	Литературные данные: Конфигурация	Литературные данные: Ссылка
CdF_2	1,97±0,02	3,94±0,04	Линейная	—	—	—
$CdCl_2$	2,21±0,02	4,42±0,04	»	2,23±0,03	Линейная	[3]
$CdBr_2$	2,37±0,02	4,74±0,04	»	2,39±0,03	»	[3]
CdJ_2	2,55±0,02	5,10±0,04	»	2,56±0,03	»	[3]
				2,60±0,02	»	[2]

ВЫВОДЫ

1. Выполнено электронографическое исследование строения молекул всех галогенидов кадмия. Установлена линейная конфигурация изученных молекул.

2. Впервые получены данные по геометрическим параметрам молекулы фтористого кадмия и произведено уточнение параметров для остальных молекул, исследовавшихся ранее другими авторами.

3. Отмечено, что расстояние Cd—F не подчиняется экспериментальной закономерности линейного изменения межатомных расстояний металл—галоид в ряду галоидпроизводных. в зависимости от порядкового номера галоида

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Акишин, Л. В. Вилков, В. П. Спиридонов, ДАН, 101, 77, 1955.
2. O. Hassel, L. Strömme, Zs. phys. Chem., 38, 466, 1938.
3. M. Lister, L. Sutton, Trans. Farad. Soc., 37, 406, 1941.
4. L. Maxwell, S. Hendricks, V. Mosley, Phys. Rev., 52, 968, 1937.
5. А. В. Фрост, П. А. Акишин, Л. В. Гурвич, Г. А. Куркчи, А. А. Константинов, Вест. МГУ, № 12, 85, 1953.
6. E. Petersen, Zs. phys. Chem., 4, 384, 1889.
7. L. Pauling, L. Brockway, Journ. Chem., Phys., 2, 867, 1934.
8. G. Walter, J. Beach, Journ. Chem. Phys., 8, 601, 1940.
9. R. James, Phys. Zs., 33, 737, 1932.
10. Л. О. Брокуей; Усп. физ. наук, 17, 173, 280, 1937.
11. P. Debye, Journ. Chem. Phys., 9, 55, 1941.
12. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci., 1, 851, 1935.
13. В. М. Татевский, ДАН, 101, 515, 1955.

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

I. ОБ ОБРАЗОВАНИИ СЕРЕБРЯНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАРБО- И ПОЛИКАРБОЦИАНИНАМИ

К. И. Покровская, И. И. Левкоев и С. В. Натансон

Вопрос о взаимодействии ионов серебра с полиметиновыми красителями, оказывающими сенсибилизирующее действие на фотографические эмульсии, обсуждался рядом авторов [1—8].

Однако в настоящее время эту реакцию можно считать изученной лишь для кислых красителей флуоресцеинового ряда, типа эритрозина и эозина, образующих с ионами серебра труднорастворимые соли [1—3].

Е. Кальцавара [4] исследовал путем потенциометрического титрования взаимодействие азотнокислого серебра с рядом цианиновых красителей. Однако автор ошибочно относил перегиб потенциометрической кривой, соответствующий образованию серебряной соли с анионом красителя (например, бром- или иод-ионом), к реакции его катиона с ионами серебра.

В работах Мекке и Земерано [5, 6] было показано, что при взаимодействии цианиновых красителей в растворе с ионами серебра, особенно в щелочной среде, может происходить выделение металлического серебра. Однако вывод этих авторов о прямой зависимости между сенсибилизирующим действием красителей и их способностью восстановливать ионы серебра оказался ошибочным [8]. Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков и В. И. Федотова [7] получили кривые потенциометрического титрования трех цианиновых красителей и иодэтилата 2-п-диметиламиностирил-пиридина раствором азотнокислого серебра и показали, что некоторые из них имеют два перегиба. Авторы указывают, что двухступенчатый характер этих кривых связан либо с образованием комплекса между катионом красителя и ионами серебра, либо с окислительно-восстановительным взаимодействием этих компонент.

С. В. Натансон [8] было показано, что некоторые цианиновые красители вступают в реакцию с ионами серебра с образованием труднорастворимых и, повидимому, малоустойчивых комплексных соединений, быстро разлагающихся с выделением металлического серебра. Было установлено, что склонность красителей к взаимодействию с азотнокислым серебром не определяет их сенсибилизирующей способности, но тесно связана с их вуалирующим действием. При этом образование вуали в эмульсии при введении в нее красителя тем вероятнее, чем ниже потенциал, соответствующий перегибу на потенциометрической кривой, при котором происходит образование комплекса между сенсибилизатором и ионами серебра.

Было также выяснено, что склонность цианиновых красителей к комплексообразованию с ионами серебра возрастает при удлинении полиметиновой цепи красителей и зависит от природы гетероциклических остатков, а также характера заместителей в цепи и гетероостатках.

В настоящей работе более детально исследовано влияние природы гетероостатков и длины полиметиновой цепи цианиновых красителей на их способность к образованию нестойких комплексов с ионами серебра. При этом было проведено сопоставление склонности красителей к реакции комплексообразования и степени основности их гетероостатков. Казалось логичным существование прямой зависимости между этими свойствами красителей и их способностью к вуалирующему действию (ср. [9]).

В первую очередь были исследованы этилаты симметричных цианиновых красителей с остатками бензтиазола, бензоксазола, бензселеназола, тиазолина, 3,3′-диметилиндоленина, хинолина (2 и 4), 5-метилтиодиа-

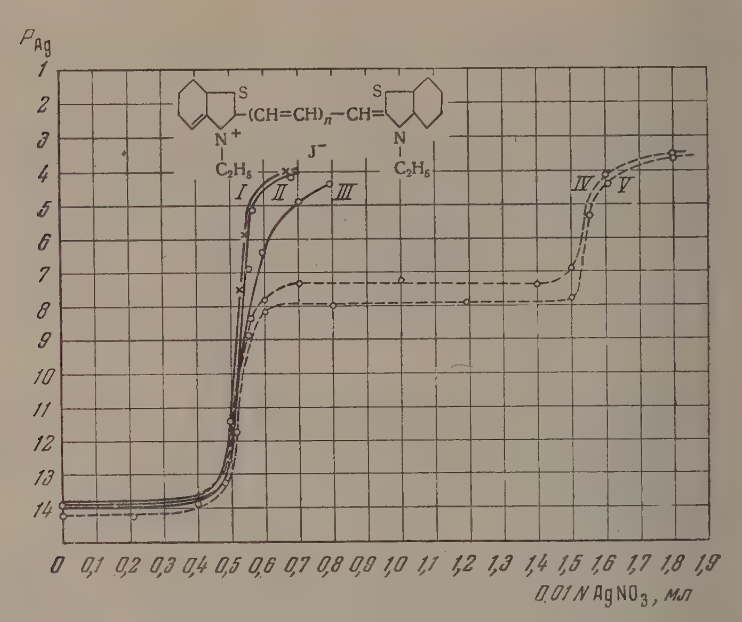


Рис. 1. Титрование тиацианинов. *I* — $n = 0$; *II* — $n = 1$; *III* — $n = 2$; *IV* — $n = 3$; *V* — $n = 4$

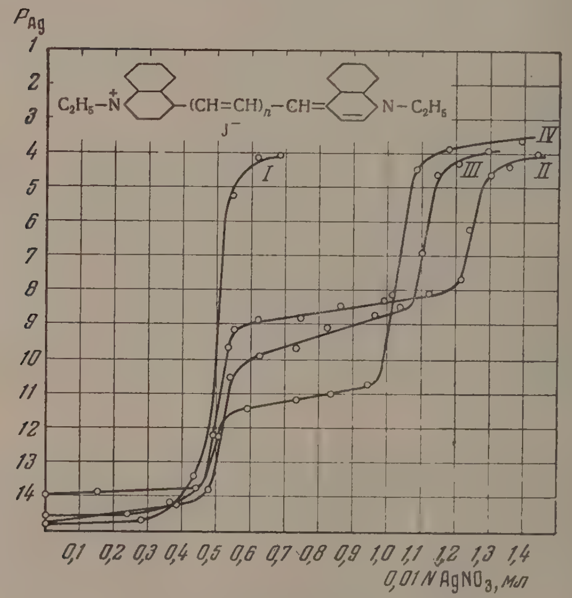


Рис. 2. Титрование хино(4)цианинов. *I* — $n = 0$; *II* — $n = 1$; *III* — $n = 2$; *IV* — $n = 3$

эла (1, 3, 4), 4,5-дифенилтиазола и пиридина (2) общей формулы (I)*

$$\begin{array}{c} U - Y \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Y - U \\ U_1 \quad Z - (CH = CH)_n - CH = Z \quad U_1 \\ N^+ \quad X^- \qquad\qquad\qquad\qquad N \\ C_2H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_2H_5 \end{array}$$

(I)

де U, U_1 — C или N; Y — S, O, Se, C $(CH_3)_2$ или HC = CH; Z — = C — или — CH = CH — C =; в последнем случае группировка Y отсутствует; : — 0,1, 2 или 3; X — кислотный остаток.

В основу работы положен метод потенциометрического титрования применением серебряного электрода, использованный в работах ранее 'помянутых авторов [4, 7, 8].

В проводившихся опытах 10 мл 0,0005 *M* раствора красителя в этиловом пирте титровались с серебряным электродом 0,01 *N* азотнокислого сеэебра при 20°. Полученные при этом кривые потенциометрического титрозания приведены на рис. 1—11.

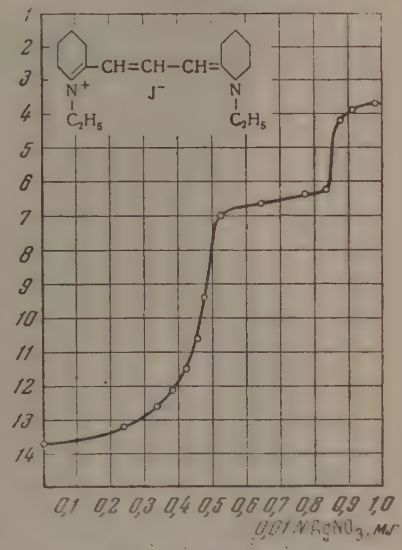


Рис. 3. Титрование пиридо-2-карбоцианина

Как следует из рис. 1 и 2, в случае монометинцианинов (*I*, $n = 0$) различными гетероостатками образования серебряных комплексов не наблюдается. В ряду триметинцианинов (*I*, $n = 1$) подобные комплексы (рис. 2 и 3) образуют производные хинолина (4) [7] и пиридина (2), т. е. красители, содержащие наиболее основные гетероостатки. При титровании линацианола (хино(2)карбоцианин) наблюдается только несколько замедленное изменение потенциала при малых значениях p_{Ag} (рис. 4, кривая *I*).

При удлинении полиметиновой цепи до пяти углеродных атомов (*I*, $n = 2$) способность к комплексообразованию проявляется также у красителей с несколько менее основными остатками хинолина (2) и 4,5-дифенилтиазола (рис. 4, 5). Красители с гетероостатками средней основности — тиодиазола (1, 3, 4), бензтиазола, бензселеназола, бензоксазола и тиазолина — образуют комплексные соединения с ионами серебра лишь при удлинении внешней полиметиновой цепи до семи атомов углерода (*I*, $n = 3$) (рис. 1, 6, 7, 8 и 9).

Из индоцианинов, содержащих весьма мало основные гетероостатки, даже трикарбоцианин [*I*, Z — = C —, Y — C $(CH_3)_2$, $n = 3$] не показал способности к образованию серебряного комплекса (рис. 10).

* Красители были синтезированы в НИКФИ, а 3,3'-диэтилоксатрикарбоцианиниодид получен в Харьковском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова.

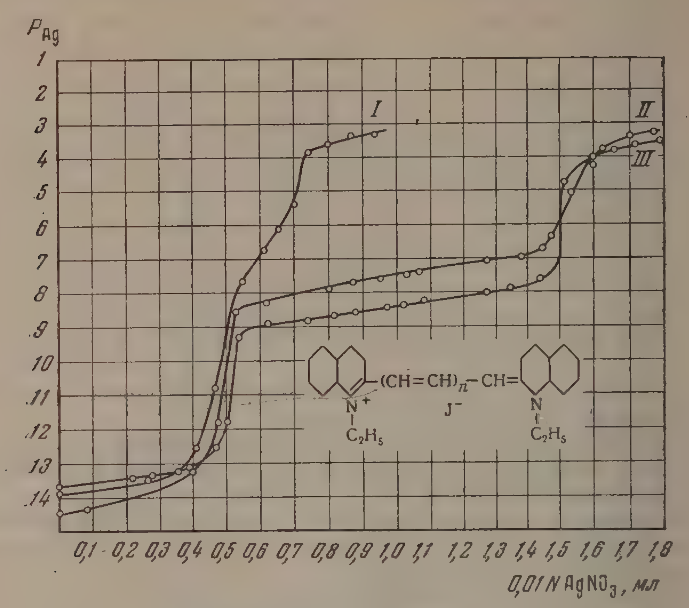


Рис. 4. Титрование хино-(2)-цианинов. $I - n = 1$; $II - n = 2$; $III - n = 3$

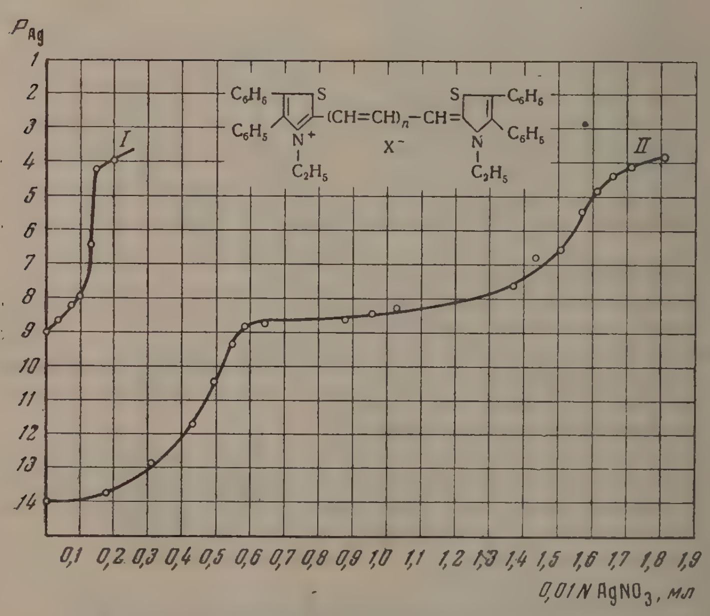


Рис. 5. Титрование тетрафенилтиазолоцианинов. $I - n = 1$; $II - n = 2$

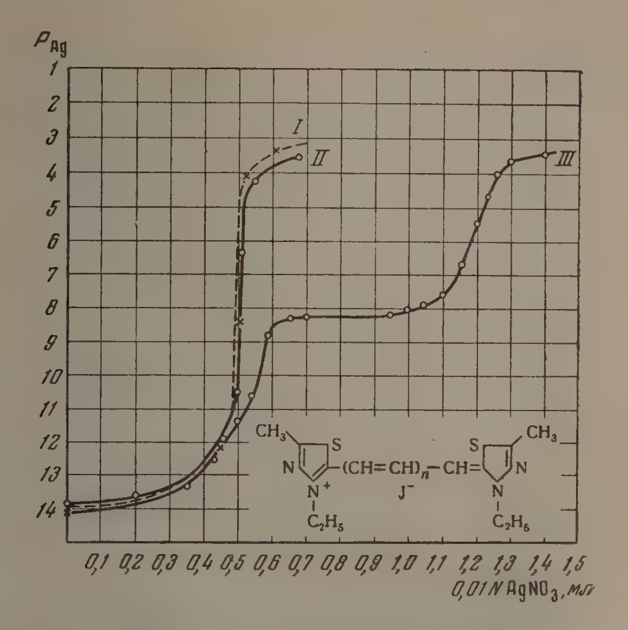


Рис. 6. Титрование 5-метилтиодиазоло-1,3,4-цианинов.
I — $n = 1$; *II* — $n = 2$; *III* — $n = 3$

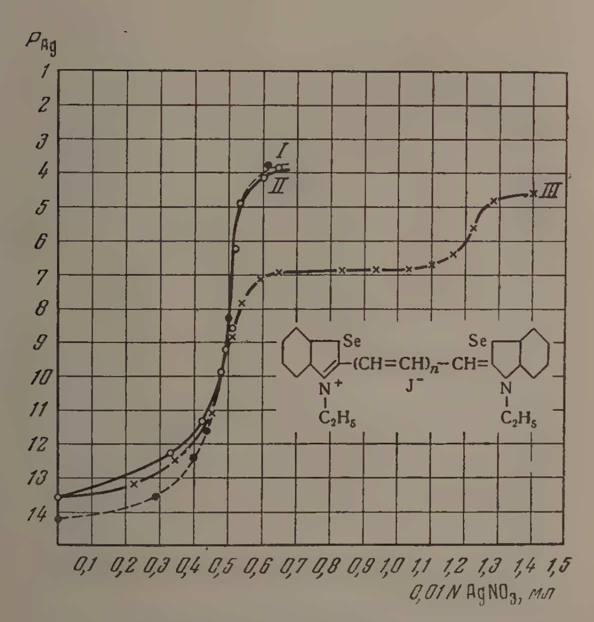


Рис. 7. Титрование селенацианинов. *I* — $n = 1$;
II — $n = 2$; *III* — $n = 3$

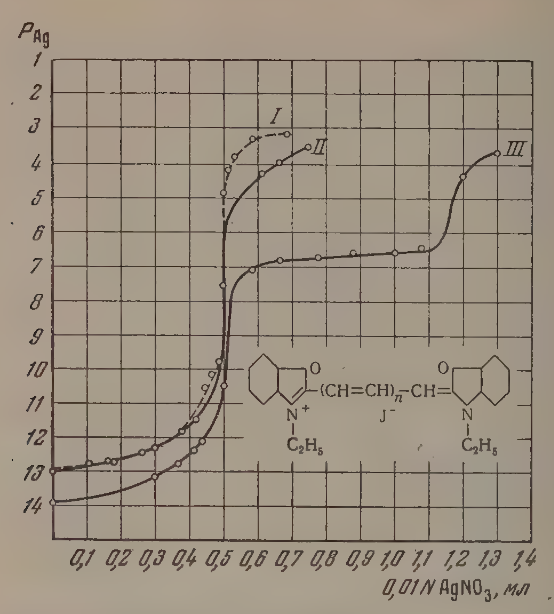


Рис. 8. Титрование оксацианинов. *I* — *n* = 1; *II* — *n* = 2; *III* — *n* = 3

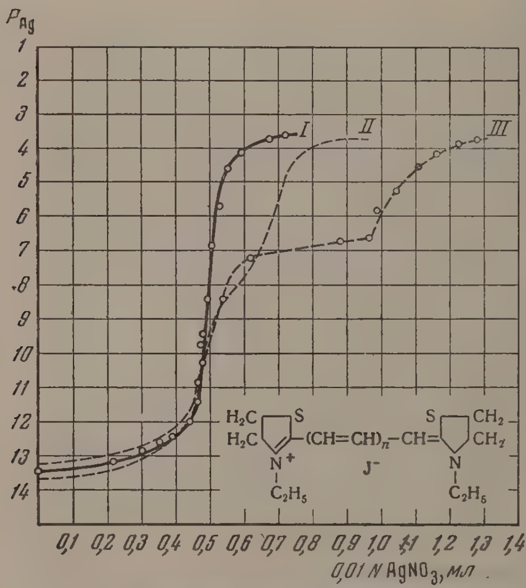


Рис. 9. Титрование тиазолиноцианинов. *I* — *n* = 1; *II* — *n* = 2; *III* — *n* =3

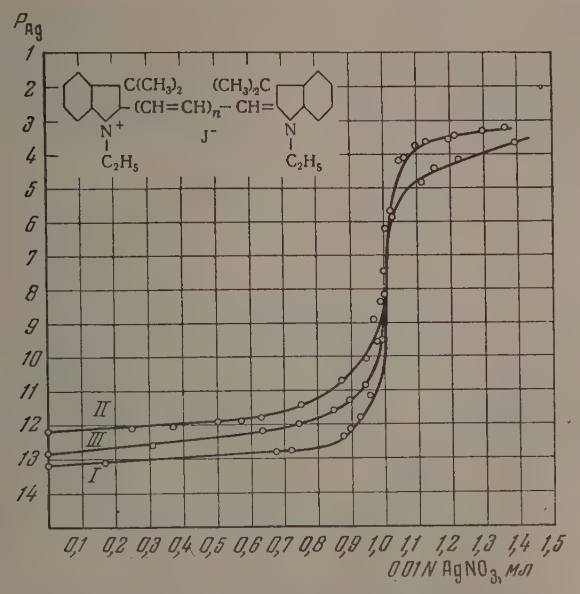


Рис. 10. Титрование 3,3-диметилиндоцианинов. $c_{кр} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *I* — $n = 1$; *II* — $n = 2$; *III* — $n = 3$

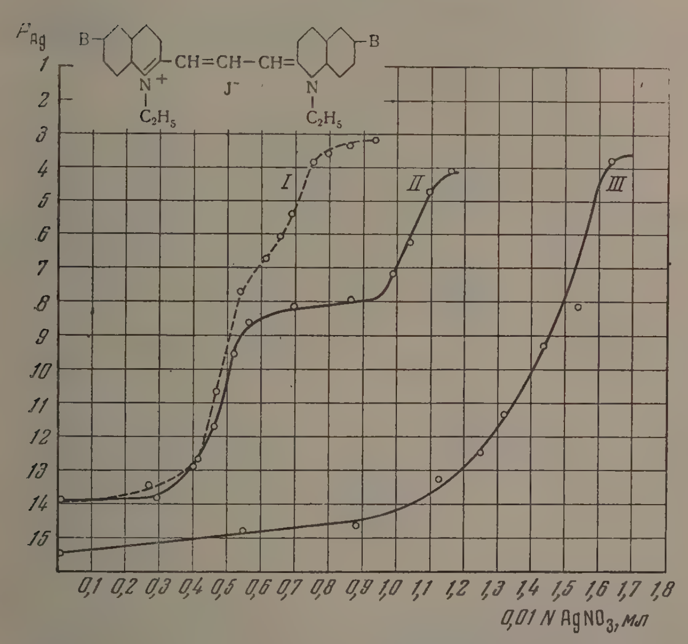


Рис. 11. Титрование хино(2) карбоцианинов. *I* — $B = H$; *II* — $B = N(CH_3)_2$; *III* — $B = (CH_3)_2\ N^+C_2H_5J^-$

Комплексные соединения красителей с азотнокислым серебром образуются, повидимому, тем легче, чем ниже константа диссоциации получающегося комплекса, т. е. чем больше значение p_{Ag}, при котором наблюдается соответствующий перегиб на потенциометрической кривой титрования. Так, например, в случае 4,4′-хиноцианинов (рис. 2), обладающих большой склонностью к комплексообразованию, криптоцианин (I, $Z = = CH - CH = C$; $n = 1$) образует комплекс при $p_{Ag} = 8{,}7$, а ксеноцианин (I, $Z - = CH - CH = C$; $n = 3$) уже при $p_{Ag} = 11{,}3$, т. е. при весьма низких концентрациях ионов серебра.

В таблице p_{Ag}, при которых исследованные красители образуют серебряные комплексы, сопоставлены с величинами гипсохромных смещений максимумов поглощения несимметричных пирроло-(3)-цианинов (II) с теми же гетероциклическими остатками [10] и значением концентрации соляной кислоты, вызывающей перевод соответствующих карбоцианинов на 50% в двукислотные соли (А) [11]:

Y—U, U₁, $= CH - CH = Z$, N, C_2H_5, H_3C, N^+, CH_3, X^-, C_6H_5

(II)

где для U, Y и Z см. обозначения к формуле (I). Последние две величины характеризуют степень основности гетероостатков, входящих в состав красителя [10—12].

Таблица

Гетероциклические остатки	p_{Ag} в растворе комплекса симметричных цианинов* — число метиновых групп во внешней полиметиновой цепи: 1	3	5	7	Гипсохромное смещение несимметричных пирролодиметинцианинов	A [11] соответствующих карбоцианинов**
3, 3-Диметилиндоленин	—	—	—	—	26	7,1
Бензоксазол	—	—	—	6,7	34,5	4,35
Бензселеназол	—	—	—	6,7	30	3,76
Тиазолин		—	±	6,8	29,5	3,1
Бензтиазол	—	—	—	7,4	37,5	2,8
5-Метил-тиодиазол (1, 3, 4)	—	—	—	8,2	43,5	1,2
Хинолин (2)	—	±	7,6	8,7	52,5	$1 \cdot 10^{-2}$
4, 5-Дифенилтиазол		±	8,5			$1{,}85 \cdot 10^{-1}$
Пиридин (2)		6,3			79,5	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$
Хинолин (4)	—	8,7	9,2	11,3	73	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$

* — комплекс не образуется; ± — тенденция к образованию комплекса.

** Эти данные были любезно предоставлены нам Н. С. Спасокукоцким, за что выражаем ему глубокую благодарность.

По данным А. И. Киприанова, Г. С. Фридмана и Л. С. Пупко [11] с удлинением полиметиновой цепи цианиновых красителей степень их

сновности резко увеличивается (примерно в 10 раз при удлинении на дну виниленовую группу).

Как следует из табл. 1, способность симметричных цианиновых красителей к образованию серебряных комплексов возрастает параллельно увеличением основности молекулы красителя, определяемой в дан-

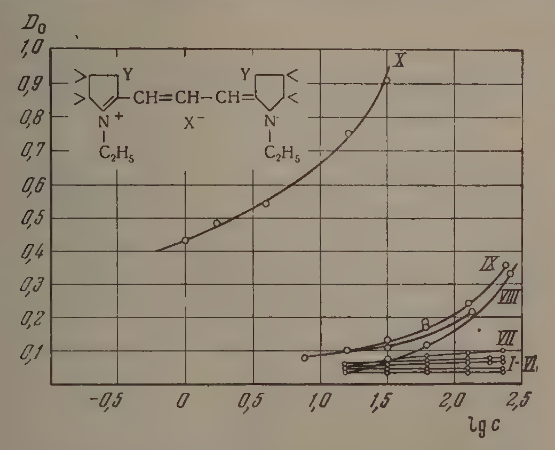


Рис. 12. Плотность вуали фотографических слоев, сенсибилизированных карбоцианиновыми производными: *I—VI* — 3,3-диметилиндоленина, бензоксазола, бензселеназола, тиазолина, бензтиазола, 5-метилтиодиазола (1,3,4), *VII* — хинолина (2), *VIII* — пиридина (2), *IX* — дифенилтиазола и *X* — хинолина (4)

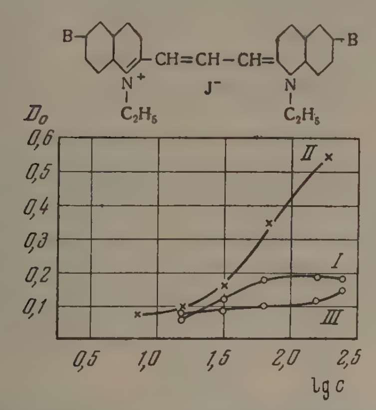


Рис. 13. Плотность вуали фотографических слоев сенсибилизированных производными хино-(2)-карбоцианина. *I* — *B* = H; *II* — *B* = $N(CH_3)_2$; *III* — *B* = $N^+(CH_3)_2C_2H_5J^-$

ном случае как характером гетероостатка, так и длиной полиметиновой цепи.

Для подтверждения этого положения было проведено в одинаковых условиях титрование раствором азотнокислого серебра 1,1′-диэтил-2,2′-хинокарбоцианиниодида (III) и соответствующих красителей, содержащих в 6,6′-положениях диметиламино-(IV) и диметилэтиламмониевые группы (V):

$-CH=CH-CH=$ N^+ J^- C_2H_5 N C_2H_5

(III)

$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$ $-CH=CH-CH=$ N^+ J^- C_2H_5 N C_2H_5

(IV)

CH_3 CH_3-N^+- C_2H_5 J^- $-CH=CH-CH=$ N^+ J^- C_2H_5 N C_2H_5 $-N^+-CH_3$ CH_3 J^- C_2H_5

(V)

Результаты этих опытов приведены на рис. 11. Как уже было ранее установлено, 1,1′-диэтил-2,2′-хинокарбоцианиниодид (III) ($A = 1 \cdot 10^{-2}$) при 20° проявляет лишь некоторую тенденцию к образованию комплекса с ионами серебра (кривая *I*). При введении диметиламиногрупп (IV) основность красителя резко повышается ($A = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$), в результате чего увеличивается способность к комплексообразованию (кривая *II*). Наоборот, при переводе диметиламиногрупп в четвертичные аммониевые группировки (V) основность красителя сильно понижается ($A = 2{,}25$)*, при этом склонность к образованию серебряного комплекса исчезает (кривая *III*).

Полученные результаты полностью подтверждают ранее сделанный вывод [8] о том, что чем сильнее выражена способность цианиновых красителей к образованию комплексов с ионами серебра, тем большим вуалирующим действием они обладают (рис. 12 и 13). Взаимодействие же красителей с ионами серебра тем вероятнее, чем выше степень основности их молекул. Следовательно, тенденция к вуалеобразованию сенсибилизированных фотографических слоев в значительной мере обуславливается степенью основности вводимого в эмульсию сенсибилизатора.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование способности к реакции комплексообразования с ионами серебра 32 симметричных цианиновых красителей, отличающихся характером гетероциклических остатков и длиной полиметиновой цепи.

2. Установлено, что с повышением степени основности цианиновых красителей, обусловленной характером гетероциклических остатков и длиной полиметиновой цепи, увеличивается их реакционноспособность к ионам серебра, а следовательно, и вуалирующее действие, вызываемое ими в фотографических слоях.

Кино-фотоинститут
Москва

Поступила
28.V.1955

* См. сноску под табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fajans, Chem. Analyse, 33, 161, 1935.
2. С. В. Натансон, Журн. физ. химии, 13, 1621, 1939; 14, 989, 1940.
3. С. В. Натансон и Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 23, 1106, 1949.
4. E. Calzavara, Sci. Ind. Phot., 3, 41, 1932.
5. G. Semerano, Gazz. Chim. Ital., 66, 154, 1936.
6. R. Mecke u. G. Semerano, Z. wiss. Phot., 36, 25, 1937.
7. Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков и В. Н. Федотова, Журн. физ. химии, 14, 180, 1940.
8. С. В. Натансон, Труды НИКФИ, 7, 34, 1944; S. V. Natanson, Acta phys.-chim. URSS, 21, 430, 1946.
9. А. И. Киприанов, И. И. Левкоев и С. В. Натансон, Сборн. работ по физич. хим., Изд-во АН СССР, 110, 1947.
10. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White & W. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 1875, 1945.
11. А. И. Киприанов, С. Г. Фридман и Л. С. Пупко, Сборн. работ ИОХ АН УССР, 13, 40, 1947.
12. А. И. Киприанов и Г. Т. Пилюгин, Уч. зап. ХГУ, 10, 91, 1937; А. И. Киприанов, ДАН УССР, ОФХМН, 12, 1, 1940.

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

А. П. Пурмаль

В современной химической кинетике широко используются величины энергий активиции радикальных реакций. Опытное определение этих величин требует постановки тонкого эксперимента и связано с большими трудностями. В то же время для проведения кинетических расчетов ошибка в величине энергии активации на $\pm 0{,}5$ и даже на 1 ккал является допустимой. Целесообразность использования приближенных методов расчета в этих случаях очевидна.

За последние годы широкое распространение получило уравнение Поляни и Эванса [1], связывающее энергию активации радикальных реакций E с тепловым эффектом реакции ΔH:

$$E \approx A + \alpha \Delta H. \tag{1}$$

Уравнение (1) является лишь грубым приближением при использовании его для расчетов энергий активации различных радикальных реакций. Действительно, рассмотрим типовую реакцию

$$R_1 + R_2R_3 \rightarrow R_1R_2 + R_3.$$

Величина ΔH зависит только от величин энергий $R_2—R_3$ и $R_1—R_2$ связей. Энергия же активации при реакциях различных радикалов с различными молекулами зависит, по крайней мере, от следующих факторов: природы радикала R_1, типа элементарного перехода, характера и энергии связей $R_2—R_3$ и $R_1—R_2$. Таким образом ΔH является хотя и основной, но лишь одной из переменных, определяющих величину E. Уравнение (1) будет удовлетворительно описывать опытные данные лишь в том случае, когда фиксированы все переменные, кроме ΔH. Физически этот случай соответствует реакциям данного радикала с молекулами одного гомологического ряда. Такие ряды реакций рассматривались В. В. Воеводским [2,3], который указал, что α является характеристикой типа элементарного перехода, а величина A — характеристикой данного ряда. Но даже и в этом случае уравнение (1) будет достаточно точным лишь в определенном интервале значений ΔH. Так, при небольших (по абсолютным величинам) тепловых эффектах реакций вместо ΔH основным определяющим величину E может стать иной фактор. При этом, естественно, не будет наблюдаться простой линейной зависимости E от ΔH. Уравнение (1) не применимо и при достаточно высоких значениях ΔH [4].

В недавно опубликованной серии статей М. Х. Карапетьянца [5—8] показана применимость разрабатываемого им метода сравнительного расчета свойств на большом числе разнообразных примеров.

В числе других М. Х. Карапетьянц рассматривает [5, 6] соотношения:

$$G^1 \approx aG^2 + b, \tag{2}$$

$$G_1 \approx a'G_2 + b'. \tag{3}$$

Здесь G^1, G^2 — одно и то же свойство членов двух родственных рядов* G_1, G_2— два функционально связанных свойства членов одного и того же ряда; a, b, a', b' — постоянные.

Эти приближенные уравнения (2) и (3) будут справедливы, когда характер зависимости переменных G от некоторой третьей переменной, не входящей в уравнение, будет подобен.

Уравнение (1) относится к типу уравнений (3), в котором переменными G_1 и G_2 являются величины E и ΔH. Удовлетворительное выполнение уравнения (1) будет наблюдаться при реакциях данного радикала с рядом молекул гомологического ряда. Опытные данные удовлетворительно укладываются на прямую, описываемую уравнением (1) [2,3]. В этом случае третьей переменной является энергия разрываемой связи, и так как все остальные переменные, определяющие величину E, фиксированы, будет иметь место аналогичный характер зависимости E и ΔH от ε (ε — энергия разрываемой связи R_2— R_3). Очень сильный разброс точек при обработке при помощи уравнения (1) опытных данных по величинам E и ΔH различных радикальных реакций [4] связан таким образом с несоблюдением условий удовлетворительного выполнения уравнений типа (3).

Более общим уравнением взаимосвязи свойств является уравнение типа (2). Это уравнение для интересующего нас случая будет иметь вид:

$$E_{R_i} \approx aE_{R_j} + b, \tag{4}$$

где E_{R_i}, E_{R_j} — энергии активации реакций радикалов R_i и R_j с рядом валентнонасыщенных молекул.

Возможность сопоставления величин энергий активации различных радикалов с рядом молекул в настоящее время, к сожалению, лимитируется недостаточностью опытных данных. Однако и на имеющемся опытном материале может быть проверена применимость уравнения (4). На рис. 1 в системе координат E — ΔH, нанесены точки, соответствующие реакциям H и D атомов с H_2, D_2 и с тремя углеводородами**. Очевидно, говорить о закономерной связи изменений величин E и ΔH довольно трудно. На рис. 2 те же точки*** в системе координат E_D — E_H удовлетворительно укладываются на одну прямую с угловым коэффициентом $a = 0{,}94$, в соответствии с близкой химической природой H и D.

Расположение точек на прямой, изображающей графически уравнение(4), будет обусловлено следующим. Энергия активации реакций данного радикала с различными молекулами является функцией сложной переменной x, в состав которой входят все факторы, определяющие величину E. В пределах каждого гомологического ряда или ряда родственных соединений зависимость E от x будет иметь монотонный характер. При пере-

* В качестве членов ряда могут быть взяты как индивидуальные соединения, так и химические системы, а в качестве свойства как параметры состояния, так и параметры процесса.

** Числовые значения величин энергий активации заимствованы из сводки, приведенной в монографии Н. Н. Семенова [4].

*** Диаметр точек на рис. 2 (1 ккал) соответствует неточности экспериментального определения величин энергий активации.

ходе от реакций радикала R_i с молекулами одного ряда к реакциям с молекулами другого ряда в случае существенного различия этих рядов возможно нарушение монотонности зависимости и появление излома на графике $E_{R_i} - x$. Однако подобный же излом при тех же координатах

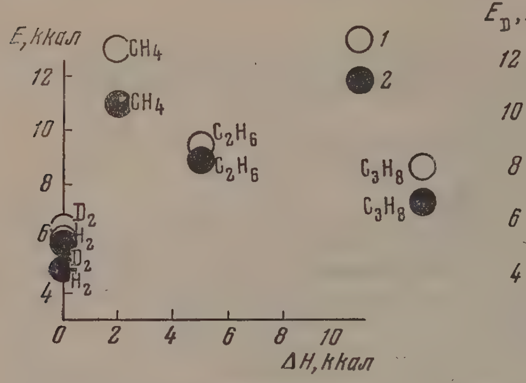


Рис. 1. *1* — реакции H-атомов; *2* — реакции D-атомов

Рис. 2. Энергии активации H- и D-атомов в реакциях с различными молекулами

будет наблюдаться и на графике $E_{R_j} - x$. Благодаря этому сохраняется аналогичность зависимостей E_{R_i} и E_{R_j} от x и тем самым соблюдается условие выполнения уравнений типа (2), к которому относится (4), получающееся при исключении переменной x из уравнений

$$E_{R_i} = f_1(x), \quad E_{R_j} = f_2(x).$$

($a \equiv 1$ при R_i том же, что и R_j). При различных по природе радикалах a не будет равно единице (на рис. 3 $a = 0{,}66$, в соответствии с бо́льшим химическим различием H и OH радикалов). При переходе от реакций R_i и R_j радикалов с молекулами одного гомологического ряда к реакциям с молекулами другого ряда масштаб излома при реакциях химически разнородных радикалов может несколько различаться. В результате этого график $E_{R_i} - E_{R_j}$ может представиться не единой прямой линией, а набором близко лежащих, приблизительно параллельных прямых. В случае разнородных радикалов, теоретически, выделение гомологических рядов молекул будет поэтому приводить к повышению точности (практически неощутимому из-за указанной несовершенности эксперимента).

Рис. 3. Энергии активации H и OH радикалов

Как указывалось выше, уравнение (1) удовлетворительно выполняется в некотором интервале значений тепловых эффектов в случае реакций одного и того же радикала с рядом молекул гомологического ряда. Возможность расчета энергий активации в этом случае определяется наличием данных о величинах энергий разрываемых и образующихся при реакции связей.

Значения энергий связей могут быть также найдены по уравнению
ша (2), которое для этого случая принимает вид:

$$\varepsilon_{R_i} \approx a\varepsilon_{R_j} + b, \qquad (5)$$

е ε_{R_i} и ε_{R_j} — энергии связи радикалов R_i и R_j с другими радикалами.
качестве примера на рис. 4, в системе координат $\varepsilon_{CH_3} - \varepsilon_{CH_2=CH-CH_2}$
строена прямая, иллюстрирующая уравнение (5). Диаметр точек соответ-
вует ошибкам опыта при определении величин энергий связей. Как
дно из рис. 4, уравнение (5) применимо для самых различных радикалов.
мечания, сделанные о графиках $E_{R_i} - E_{R_j}$, остаются в силе и для гра-
иков $\varepsilon_{R_i} - \varepsilon_{R_j}$. Угловой коэффициент, близкий к единице при сопоставле-
и энергий связей химически подобных радикалов, изменяется при пере-
де к химически разнородным радикалам (рис. 5).

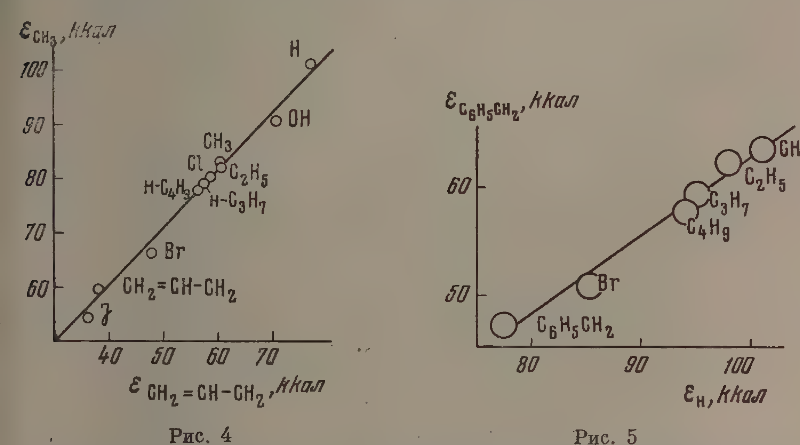


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Энергии связи CH_3 и $CH_2{=}CH{-}CH_2$ с различными радикалами

Рис. 5. Энергии связи H и $C_6H_5CH_2$ с различными радикалами

Возможность практического использования уравнений (4), (5) для пред-
ычисления неизвестных и корректировки сомнительных величин энергий
ктивации радикальных реакций, определяется наличием некоторого числа
пытных данных о реакциях с участием этих радикалов.

В таблице приведены величины энергий активации некоторых реак-
ий D-атомов, определенные по методу сравнительного расчета свойств.

Реакция	E, ккал
$D + C_2H_5Cl \rightarrow DCl + C_2H_5$	9,2
$D + C_2H_5Br \rightarrow DBr + C_2H_5$	7,0
$D + C(CH_3)_4 \rightarrow HD + CH_2C(CH_3)_3$	8,0
$D + CH_3COH \rightarrow DH + CH_3CO$	5,0
$D + CCl_4 \rightarrow DCl + CCl_3$	2,6
$D + CHCl_3 \rightarrow DCl + CHCl_2$	3,5
$D + CH_2Cl_2 \rightarrow DCl + CH_2Cl$	5,0
$D + CH_3Cl \rightarrow DCl + CH_3$	6,9

ВЫВОДЫ

Показана возможность использования метода сравнительного рас-
ета свойств для определения энергий активации радикальных реакций.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
3.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 34, 11, 1938.
2. В. В. Воеводский, Сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд-во АН УССР, 1954, стр. 58.
3. Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский, ДАН, 79, 933, 1951.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
5. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
6. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 938, 1955.
7. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1132, 1955.
8. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1928, 1955.

ПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НЕКОТОРЫХ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. V

В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц

Продолжая измерение давлений насыщенного пара душистых веществ ри температурах, близких к комнатной [1—4], мы избрали в качестве бъектов исследования: бензофенон, мускус-ксилол (1,3-диметил-2,4, -тринитро-5-третичнобутилбензол), п-метилацетофенон, γ-фенилпропило-ый спирт, *d*- и *l*-линалилацетат и цитраль. Бензофенон был исследован кристаллическом и жидком состоянии, мускус-ксилол при температу-ах ниже т. пл., п-метилацетофенон, γ-фенилпропиловый спирт, *d*- *l*-линалилацетат и цитраль — в жидком состоянии.

Ни для одного из указанных веществ, кроме бензофенона, давления асыщенного пара ранее специально не измерялись. В литературе при-одятся лишь отдельные точки кипения в вакууме (табл. 1), причем в боль-

Таблица 1

итературные данные по т. кип. исследуемых веществ при пониженных давлениях

Наименование вещества	Т. кип./давление в мм рт. ст., °С
-Метилацетофенон	112,5/11; 93,5/7 [10]; 99/12 [11]; 68/1,3 [12]
-Фенилпропиловый спирт	136—137/19 [13]; 120—121/13 [12]; 122/12 [14]; 119/12 [15]; 112/10 [6]; 110—111/5 [16]; 88/2,4 [17]; 86/3 [18]
инналилацетат	115—115/25; 105—106/11; 99—100/10 [12]; 102—105/ /13; 96,5—97/10 [10]; 96/12 [19]; 60—61/3 [20]
итраль	158,6/106; 118,5/20; 104,4/10 [6]; 120—122/23; 117—119/ /20 [12]; 110—111/12; 92—93/5 [15]; 98/8 [21]
-Форма	118—119/20 [15]; 110—112/12 [22]
-Форма	117—118/20 [15]; 102—104/12 [22]
-Форма	95—97/12 [23]

инстве случаев результаты, полученные разными авторами, сильно асходятся. В таблицах Стэлла [5] приведены экстраполированные зна-ения давлений пара для бензофенона, γ-фенилпропилового спирта, иналилацетата и цитраля. Таблицы Рехенберга [6] содержат данные о бензофенону, γ-фенилпропиловому спирту и цитралю, однако при кстраполяции в сторону низких температур наблюдается заметное рас-ождение между прямыми, полученными по таблицам [5] и [6]. Никаких атериалов по давлению пара мускус-ксилола в литературе не найдено.

Имеется ряд работ по измерению давления пара бензофенона. Фольмер Кирхгоф [7] применили для этой цели эффузионный метод и провели змерения в пределах 0—48° С. Нейман и Фёлькер [8] методом опре-еления силы отдачи при эффузии пара при помощи крутильных весов змерили давления насыщенного пара: а) жидкого бензофенона (включая ереохлажденный) в интервале температур 16,95—54,6°С, б) кристалли-еского бензофенона стабильной формы в пределах 16,9—41,75°С,) кристаллического бензофенона нестабильной формы в пределах 11,6—

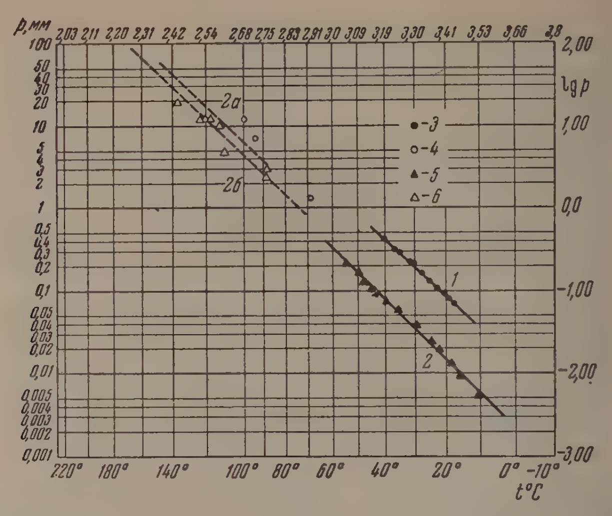


Рис. 1. *1* — п-метилацетофенон: *3* — экспериментальные точки, *4* — литературные данные; *2* — γ-фенилпропиловый спирт; *5* — экспериментальные точки; *6* — литературные данные; *2а* — прямая, построенная по таблицам Рехенберга [6]; *2б* — прямая, построенная по таблицам Стэлла [5]

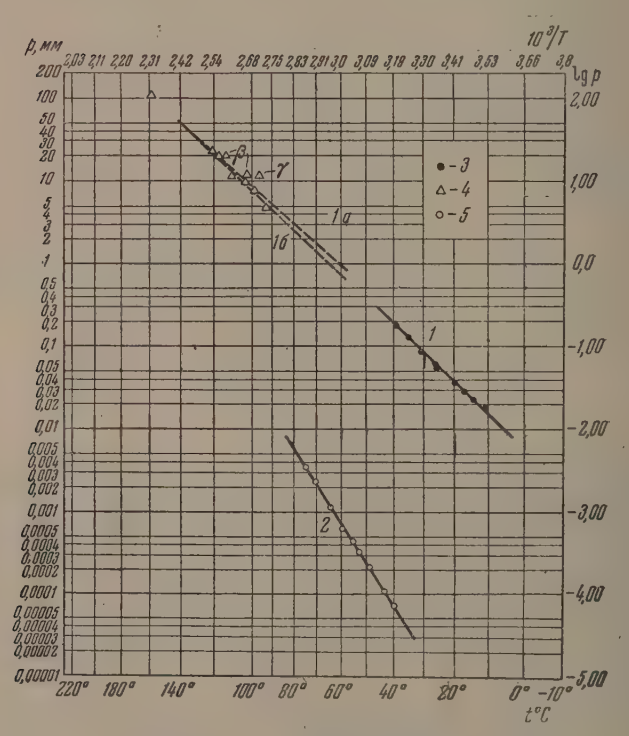


Рис. 2. *1* — цитраль; *3* — экспериментальные точки, *4* — литературные данные (без обозначения — смесь изомеров). *1а* — прямая, построенная по таблицам Стэлла [5]; *1б* — прямая, построенная по таблицам Рехенберга [6]; *2* — мускус-ксилол; *5* — экспериментальные точки

25,6°С. В одной из работ [9] измерены т. кип. бензофенона (200,5—287,2°) при давлениях от 47,2 до 507,5 мм рт. ст. Проводя измерения давления пара бензофенона, мы хотели еще раз убедиться в надежности нашего метода работы сопоставлением полученных результатов с данными работ [7] и [8].

Особый интерес представляли определения давления насыщенного пара различных оптических форм линалилацетата, которые были получены из разных источников сырья: *d*-линалилацетат — ацетилированием *d*-линалоола из кориандрового масла, *l*-линалилацетат — из масла мускатного шалфея.

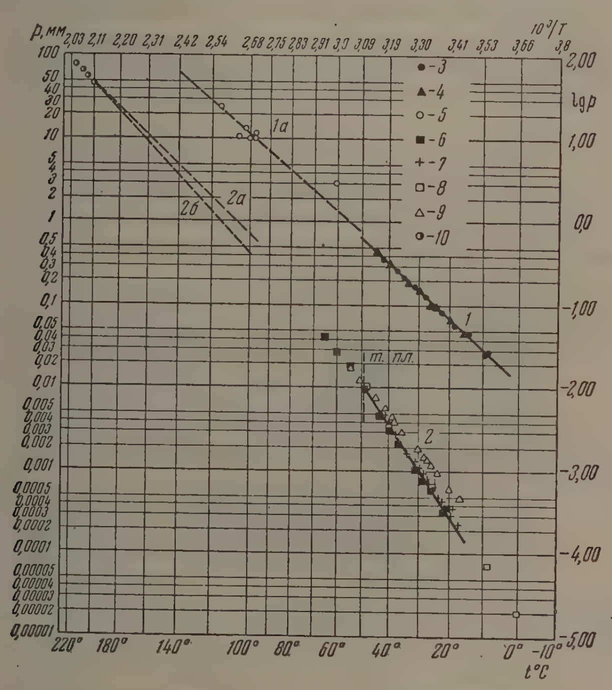


Рис. 3. *1* — линалилацетат: *3* — экспериментальные точки для *d*-формы; *4* — экспериментальные точки для *l*-формы; *5* — литературные данные; *1a* — прямая, построенная по таблицам Стэлла [5]; *2* — бензофенон: *6* — экспериментальные точки; *7* — данные для кристаллического бензофенона стабильной формы по [8]; *8* — данные для бензофенона по [7]; *9* — данные для жидкого бензофенона (включая переохлажденный) по [8]; *10* — данные Дрейсбаха — Шредера [9]; *2a* — прямая, построенная по таблицам Стэлла [5]; *2б* — прямая, построенная по таблицам Рехенберга [6].

Методика работы ничем не отличалась от описанной ранее [1, 2]. Измерения велись в приборе с двумя гильзами со спиральными весами [4]. Применяемые сосуды-испарители имели отверстия площадью $A_1 = 0{,}675 \times \times 10^{-4}$ см²; $A_2 = 0{,}969 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_3 = 3{,}49 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_4 = 30{,}06 \cdot 10^{-4}$ см²; $A_5 = 85{,}33 \cdot 10^{-4}$ см². Коэффициенты Клаузинга составляли, соответственно, $K_1 = 0{,}66$; $K_2 = 0{,}715$; $K_3 = 0{,}647$; $K_4 = 0{,}92$; $K_5 = 0{,}96$.

В качестве исходных были взяты парфюмерные продукты хорошего качества. Жидкие вещества очищались путем вакуумректификации на колонке с елочной насадкой ($d = 25$ мм, $h = 1500$ мм) при флегмовых числах 5—10 и остаточном давлении в верхней части колонки 0,3—0,9 мм рт. ст. Метилацетофенон и *d*-линалилацетат перегонялись на колонке дважды, *l*-линалилацетат и цитраль — три раза. γ-Фенилпро-

пиловый спирт был предварительно очищен переведением через борный эфир, затем дважды расфракционирован на колонке. Кристаллические продукты — бензофенон и мускус-ксилол очищались путем многократной кристаллизации из спирта.

Характеристика очищенных продуктов:

n-Метилацетофенон, содержание кетона (оксимированием) 99,9%; $n_D^{20} = 1{,}5341$; d_4^{20} 1,0061. По литературным данным: $n_D^{20} = 1{,}5335$; $d_4^{20} = 1{,}0051$ [10, 12].

γ-Фенилпропиловый спирт, содержание спирта 99,7%; $d_4^{20} = 1{,}0010$; $n_D^{20} = 1{,}5262$. По литературным данным: $d_4^{24} = 1{,}006$; $d_4^{20} = 1{,}0079$; $n_D^{23} = 1{,}5351$ [12]; $n_D^{20} = 1{,}528$; $d^{15} = 1{,}0045$ [24]; $n_D^{20} = 1{,}5258$—$1{,}5267$ [16]; d_4^{21} 0,9999 [25].

l-Линалилацетат, полученный из масла мускатного шалфея, после ректификации содержал сложного эфира 100% и имел т. кип. 48°/0,5 мм; кислотное число 0,0; $n_D^{20} = 1{,}4497$; $d_4^{20} = 0{,}8991$; $[\alpha]_D^{20} = -6{,}75°$. По литературным данным: $d_{15}=0{,}9060$; $n_D^{20} = 1{,}450$, $[\alpha]_D^{20} = (-7°42') \div (-8°18')$ [12]; $d^{15}=0{,}913$; $n_D^{20} = 1{,}4544$; $[\alpha]_D^{20} = -6°35'$ [25].

Таблица 2

Давление пара бензофенона (*p* в микронах рт. ст.)

Агрегатное сост.	Жидкость		Кристаллы					
t, °C	48	40	32		26	8	0	По [7]
p	10,75	3,198	1,418		0,6859	0,0694	0,0203	
	10,50	3,933	—		0,7614	—	—	
Агрегатное состояние	Жидкость		Переохлажденная жидкость					По [8]
t, °C	54,6	50,6	45,0	41,9	38,85	37,9	34,95	
p	18,0	12,7	7,78	5,88	4,33	3,94	2,96	
	—	—	—	—	4,34	3,95	2,95	
Агрегатное состояние	Переохлажденная жидкость							
t, °C	30,0	28,0	27,0	26,0	24,0	20,0	16,95	
p	1,83	1,49	1,34	1,20	0,98	0,64	0,47	
Агрегатное состояние	Кристаллы (стабильная форма)							
t, °C	41,75	39,3	36,8	32,9	30,8	29,9	28,0	
p	4,90	3,72	2,76	1,73	1,34	1,19	0,94	
	—	—	2,78	—	1,33	—	—	
Агрегатное состояние	Кристаллы (стабильная форма)							
t, °C	26,9	25,9	22,9	21,9	19,9	18,9	16,9	
p	0,81	0,71	0,48	0,43	0,34	0,29	0,23	
Агрегатное состояние	Жидкость			Кристаллы (стабильная форма)				Наши данные
t, °C	65,2	60,0	54,5	48,0	43,0	40,1	36,2	
p	41	26,8	19,2	10,5	4,8	3,1	2,19	
Агрегатное состояние	Кристаллы (стабильная форма)							
t, °C	30,5	30,3	28,3	26,0	21,6	20,3	—	
p	1,15	1,11	0,77	0,61	0,32	0,36	—	

d-Линалилацетат, полученный из кориандрового масла, после ректификации содержал сложного эфира 99,8% и имел т. кип. 49°/0,5 мм, кислотное число 0,0; $n_D^{20} = 1{,}4498$; $d_4^{20} = 0{,}9073$; $[\alpha]_D^{20} = +5{,}45°$.

Цитраль (смесь изомеров), полученный окислением кориандрового масла, после очистки содержал 99,8% альдегида (оксимированием) и имел т. кип. 47°/0,4 мм; $n_D^{20} = 1{,}4888$; $d_4^{20} = 0{,}8873$. По литературным данным: $d^{20} = 0{,}8868$; $n_D^{20} = 1{,}48752$ [10]; $d_4^{17} = 0{,}8897$; $n_D^{20} = 1{,}48$[illegible]3 [25].

Бензофенон. Кристаллы с т. пл. 49,0° (стабильная форма). По литературным данным т. пл. 49,0° [10]; т. пл. 48,0° [7].

Мускус-ксилол. Игольчатые кристаллы с т. пл. 114,0—114,5° (стабильная форма). По литературным данным т. пл. 111—113° [26]; 112,5—114,5° [27].

Полученные экспериментально величины давлений насыщенного пара всех изученных веществ и соответствующие прямые в координатах $\lg p - 1/T$,

Таблица 3

Вещество	Мол. вес	*A*	*B*	ΔQ ккал/моль
п-Метилацетофенон CH_3—C_6H_4—$CO.CH_3$	134,17	3115	9,581	14,3
γ-Фенилпропиловый спирт C_6H_5—$CH_2.CH_2.CH_2OH$	136,19	3281	9,365	15,0
Линалилацетат $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2C(CH_3)(OCO.CH_3).CH{=}CH_2$	196,28	3019	9,129	13,8
Цитраль $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2C(CH_3){=}CH.CHO$	152,23	3184	9,443	14,6
Мускус-ксилол $C_6(CH_3)_2(NO_2)_3C(CH_3)_3$	297,26	5245	12,611	24,0
Бензофенон C_6H_5—$C(=O)$—C_6H_5	182,21	5019	13,576	23,0

рассчитанные по экспериментальным данным методом наименьших квадратов, представлены на графиках:

1) п-метилацетофенон — рис. 1 (*1*) от 17,8 до 40,2°;
2) γ-фенилпропиловый спирт — рис. 1 (*2*) от 11,1 до 55,0°;
3) цитраль — рис. 2 (*1*) от 11,3 до 38,8°;
4) мускус-ксилол — рис. 2 (*2*) от 39,8 до 74,5°;
5) *l*-линалилацетат — рис. 3 (*1*, обозначение *4*) от 15,3 до 43,5°;
6) *d*-линалилацетат — рис. 3 (*1*, обозначение *3*) от 8,3 до 42,4;
7) бензофенон — рис. 3 (*2*) от 20,3 до 65,2°.

На этих же рисунках нанесены точки кипения по литературным данным и прямые $\lg p = f(1/T)$, найденные графически по табличным величинам давлений насыщенного пара γ-фенилпропилового спирта [5,6], цитраля [5,6], линалилацетата [5], бензофенона [5,6].

Из рассмотрения полученных данных по *d*- и *l*-изомерам линалилацетата (рис. 3, *1*) следует, что давления насыщенного пара обеих оптических форм практически совпадают.

Величины давления пара бензофенона, полученные нами, близки к данным Фольмера и Кирхгофа [7], Неймана и Фёлькера [8], что очевидно из рассмотрения рис. 3 (*2*) и табл. 2.

Как и ранее, для всех изученных веществ вычислены константы уравнения $\lg p = -A/T + B$ и рассчитаны величины молярной скрытой теплоты испарения (сублимации) ΔQ, приведенные в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Измерены при температурах, близких к комнатной, давления насыщенного пара п-метилацетофенона, γ-фенилпропилового спирта, цитраля, *d*- и *l*-линалилацетата, мускус-ксилола и бензофенона.

2. Показано, что давления пара *d*-линалилацетата и *l*-линалилацетата, полученных из различных источников сырья, практически одинаковы.

Институт синтетических
и натуральных душистых веществ
Москва

Поступила
16.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 27, 1032, 1953.
2. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 28, 810, 1954.
3. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 28, 1969, 1954.
4. В. В. Серпинский, С. А. Войткевич, Н. Ю. Любошиц, Журн. физ. химии, 29, 653, 1955.
5. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
6. C. Rëchenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, Verlag Schimmel, Miltiz bei Leipzig, 1923.
7. M. Volmer, P. Kirchhoff, Zs. phys. Chem., 115, 233, 1925.
8. K. Neumann, E. Völker, Zs. phys. Chem., 161A, 33, 1932.
9. R. R. Dreisbach, S. A. Shrader, Ind. Eng. Chem., 41, 2879, 1949.
10. Словарь органических соединений, ИИЛ, М., 1949.
11. T. Wagner — J. Fauregy, H. Huppchen, Ber., 76B, 694, 1943.
12. E. Guenther, The Essential Oil, II, N. Y., 1949.
13. R. Paul, N. Joseph, Bull., 550, 1952.
14. Л. Н. Петрова, О. В. Шварц, Труды ВНИИСНДВ, вып. I, стр. 73, Пищепромиздат, М., 1952.
15. E. Gildemeister, Die ätherischer Öle, Leipzig, 1928.
16. А. А. Баг, Н. В. Шорыгина, Н. В. Близняк, Труды ВНИИСНДВ, вып. II, стр. 57, Пищепромиздат, М., 1954.
17. Ам. пат. 2555912, 1951.
18. Датск. пат. 68125, 1951.
19. G. Young, I. D. Webb, Journ. Amer., Chem. Soc., 73, 780, 1951.

Ам. пат. 2467330, 1949.
M. Stoll, A. Commarmot, Helv. Chim. Acta, 32, 1354, 1949.
T. F. West, H. J. Strausz, D. Barton, Synthetics Perfume, their Chemistry and Preparation, London, 1949.
В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин, Л. Н. Петрова, Н. И. Скворцова, Химия и технология душистых веществ, Гизлегпищепром, М., 1953.
П. П. Шорыгин, К. И. Богачева, А. К. Шепелева, сб. «Синтезы душистых веществ», Пищепромиздат, М., 1939, стр. 144.
М. И. Горяев, Характеристика химических соединений, входящих в состав эфирных масел, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
W. Teuber, Ind. Parf., 8, 43, 1953.
P. Z. Bedoukian, Perfumery, Synthetics and Isolates, N. Y., 1951.

О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ПРИ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Я. В. Гречный

При эвтектической кристаллизации, как правило, образуются эвтектические зерна — колонии, состоящие из монокристалла одной из фаз, составляющего основу колонии и диспергированных в нем включений второй фазы. Размер эвтектических колоний и степень дисперсности включений зависят от величины переохлаждения, при котором совершается эвтектический распад жидкости. С увеличением переохлаждения размер колоний уменьшается и дисперсность включений увеличивается.

Для установления монокристальности одной из фаз эвтектической колонии в металлических сплавах наиболее приемлем метод рентгеноструктурного анализа. Впервые он был применен при исследовании белых чугунов; для них было установлено, что каждая эвтектическая колония состоит из монокристальной цементитной матрицы и включений в ней аустенита [1]. При исследовании этим методом других металлических сплавов [2,3] было найдено, что и в них эвтектические колонии состоят из монокристалла одной из фаз и диспергированных в ней включений второй фазы. Подобный результат был получен при исследовании в поляризованном свете сплавов прозрачных веществ [1].

Таким образом, вопрос о строении эвтектической колонии в настоящее время можно считать решенным. Остаются неясными лишь причины, приводящие к такому строению эвтектической колонии. Почему одна из фаз в колонии монокристальна, а вторая диспергирована? Какая из двух фаз, составляющих эвтектическую колонию, должна быть монокристальной, а какая диспергированной?

Одни исследователи считают, что монокристальную основу колонии составляет фаза, входящая в большем количестве в эвтектическую смесь; другие принимают, что монокристальной оказывается та из фаз, которая обладает большей линейной скоростью кристаллизации при эвтектическом распаде, т. е. фаза, ведущая эвтектическую кристаллизацию [1,4,5]. Однако ранее [1] было показано, что монокристальную основу эвтектической колонии может образовывать фаза, входящая в сплав эвтектического состава в меньшем количестве, а в работе [2] было установлено, что монокристальную основу может составлять фаза, обладающая меньшей линейной скоростью кристаллизации.

Интересно отметить, что во всех работах, посвященных строению эвтектической колонии, либо вовсе не обращалось внимания на соотношение скоростей образования зародышей обеих фаз, либо делался неверный вывод о равенстве этих скоростей при эвтектическом распаде [6—8]. Этот вывод не состоятелен, потому что из самого строения эвтектической колонии следует однозначный вывод о большой разнице в скоростях образования зародышей обеих фаз при эвтектическом распаде. Именно по этой причине та фаза, скорость образования зародышей которой в условиях эвтектического распада меньше, т. е. фаза, склонная к большему переохлаждению, и образует монокристальную основу эвтектической колонии; за время роста кристалла этой фазы из одного зародыша успевает зародиться и вырасти много включений второй фазы, которая поэтому и получается диспергированной. О соотношении скоростей образо-

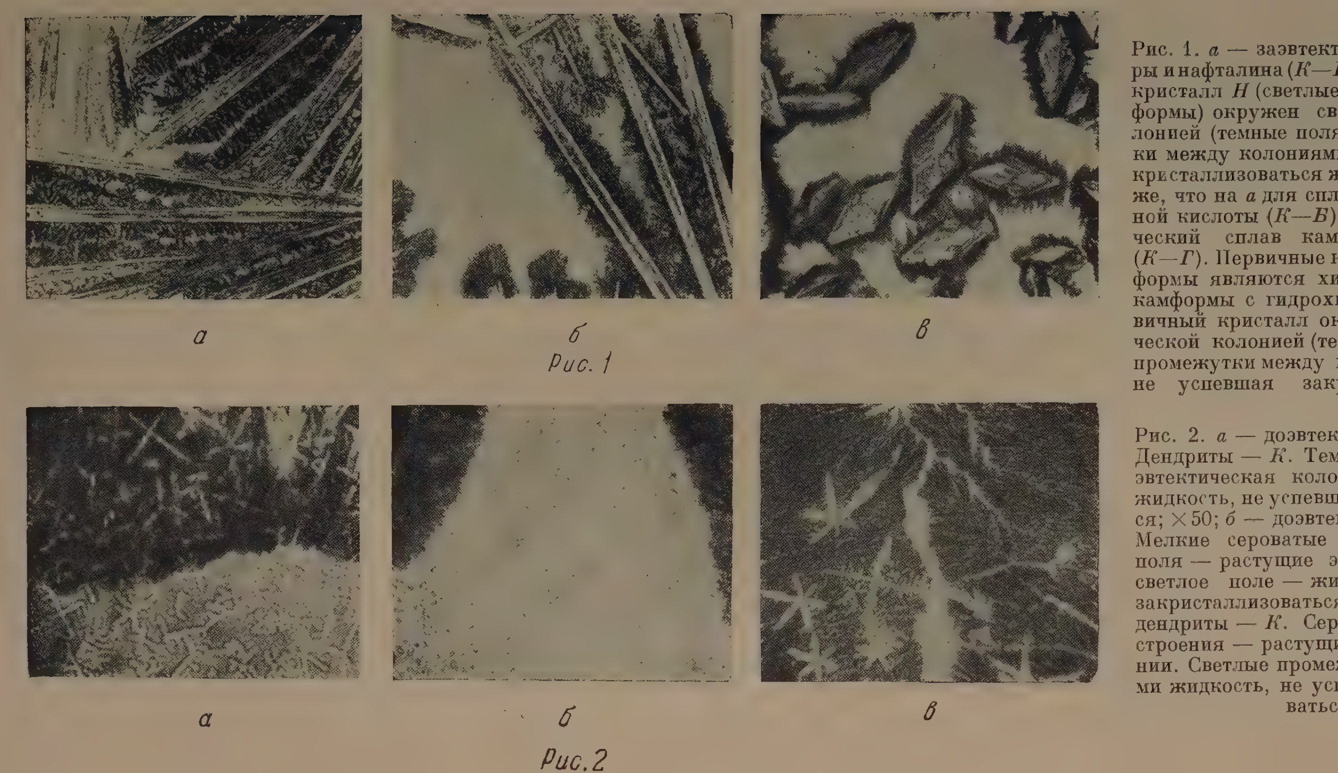


Рис. 1. *а* — заэвтектический сплав камфоры и нафталина (*К—Н*). Каждый первичный кристалл *Н* (светлые кристаллы игольчатой формы) окружен своей эвтектической колонией (темные поля). Светлые промежутки между колониями — не успевшая закристаллизоваться жидкость; × 50; *б* — то же, что на *а* для сплава камфоры и бензойной кислоты (*К—Б*); ×50; *в* — заэвтектический сплав камфоры и гидрохинона (*К—Г*). Первичные кристаллы ромбической формы являются химическим соединением камформы с гидрохиноном. Каждый первичный кристалл окружен своей эвтектической колонией (темные ободки). Светлые промежутки между колониями - жидкость, не успевшая закристаллизоваться; ×50

Рис. 2. *а* — доэвтектический сплав *К—Н*. Дендриты — *К*. Темное поле — растущая эвтектическая колония. Светлое поле — жидкость, не успевшая закристаллизоваться; ×50; *б* — доэвтектический сплав *К—Б*. Мелкие сероватые кристаллы *К*. Темные поля — растущие эвтектические колонии; светлое поле — жидкость, не успевшая закристаллизоваться; ×50; *в* — светлые дендриты — *К*. Серые поля волокнистого строения — растущие эвтектические колонии. Светлые промежутки между колониями жидкость, не успевшая закристаллизоваться; × 50

вания зародышей фаз при эвтектическом распаде можно судить по числу включения диспергированной фазы в пределах одной эвтектической колонии.

Второй особенностью эвтектической кристаллизации является то, что образование эвтектических колоний при наличии первичных кристаллов одной из фаз, как правило, начинается у этих кристаллов; они инициируют эвтектическое превращение, и каждый первичный кристалл оказывается окруженным выросшей на нем колонией. При наличии первичных кристаллов другой фазы указанной закономерности не наблюдается; в пределах одной колонии располагаются несколько первичных кристаллов, или наоборот, один из первичных кристаллов располагается в двух или нескольких колониях. В этом случае первичные кристаллы не инициируют эвтектического превращения.

Установлено, что инициаторами эвтектического распада оказываются первичные кристаллы той фазы, которая составляет монокристальную основу эвтектической колонии. Кристаллы же диспергированной фазы такого влияния не оказывают. Существенно, что матрица эвтектической колонии, выросшей на первичном кристалле, является непосредственным его продолжением [9]. Таким образом совокупность первичного кристалла и матрицы колонии является монокристаллом. Из этого следует, что при эвтектическом превращении новые зародыши фазы, составляющей матрицу колонии, не образуются, и кристаллизация этой фазы происходит только на базе первичных кристаллов. Зародыши же второй фазы непрерывно образуются в процессе эвтектического распада.

Известно [1, 5, 9], что с возрастанием переохлаждения строение эвтектических колоний меняется. При большом переохлаждении они приобретают лучисто-перистое, или лучисто-сферолитное строение. В таких эвтектических колониях матрица перестает быть монокристальной, но тем не менее каждая такая колония развивается из одного центра кристаллизации. Указывавшийся выше инициирующий эффект кристаллов одной из фаз имеется и в этих условиях. Это было показано при исследовании кристаллизации сплавов камфоры с нафталином, камфоры с бензойной кислотой, камфоры с гидрохиноном. Все эти вещества, согласно классификации В. И. Данилова [10], являются металлоподобными; они не застекловываются при любых достижимых скоростях охлаждения. Это свидетельствует о больших значениях скоростей образования зародышей и линейных скоростей кристаллизации этих веществ. Кристаллы исследовавшихся веществ не оказывают взаимного затравочного влияния.

Микроисследование этих сплавов производилось в поляризационном микроскопе с нагревательным столиком.

На рис. 1 и 2 показаны различные этапы формирования структуры этих сплавов. На рис. 1 приведены структуры заэвтектических сплавов, в которых первичные кристаллы нафталина, бензойной кислоты или химического соединения камфоры и гидрохинона окружены «собственными» эвтектическими колониями. На рис. 2 приведены структуры доэвтектических сплавов. Во всех этих сплавах в пределах одной эвтектической колонии оказывается много первичных кристаллов камфоры.

Для объяснения указанных выше особенностей структурообразования при эвтектической кристаллизации воспользуемся «диаграммой кристаллизации», на которой помимо линий стабильного и метастабильного равновесия нанесены верхняя и нижняя границы метастабильности жидкости как при первичной, так и при эвтектической кристаллизации [10].

Эти диаграммы для исследовавшихся систем определены экспериментально и приведены на рис. 3, α, β, γ.

Из приведенных диаграмм видно, что в структурно-доэвтектических сплавах горизонтальные участки верхних и нижних границ метастабильности при эвтектической кристаллизации располагаются ниже, чем гори-

зонтальные участки тех же границ заэвтектических сплавов; доэвтектические сплавы больше склонны к переохлаждению, чем заэвтектические до начала эвтектического распада.

Поскольку во всех исследовавшихся системах диаграммы кристаллизации качественно аналогичны, воспользуемся схематической диаграммой (рис. 3).

Проследим за процессом кристаллизации двух сплавов: одного заэвтектического (*I*), другого доэвтектического (*II*).

В зависимости от скорости охлаждения первичная кристаллизация в сплаве *I* начинается при различных переохлаждениях в интервале

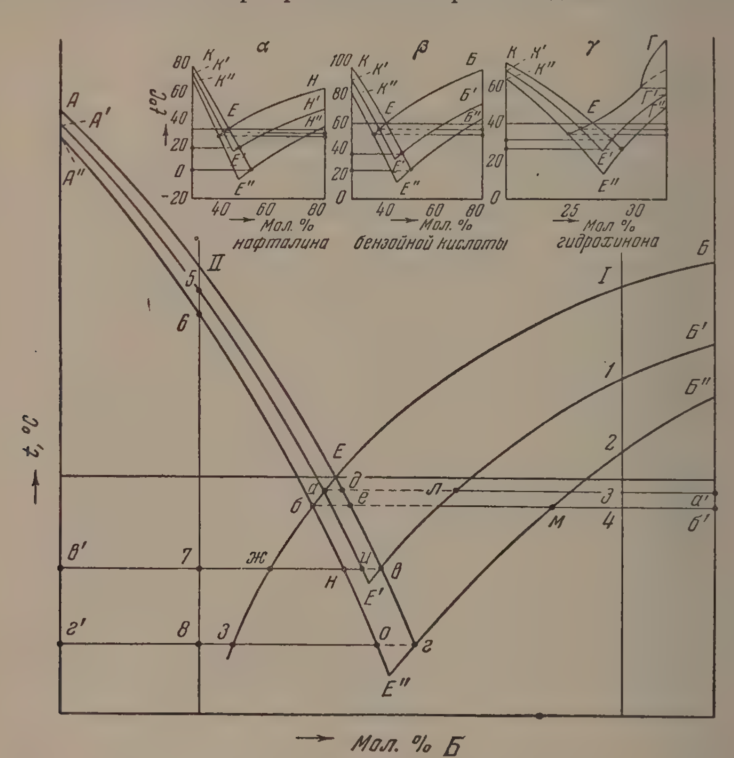


Рис. 3. Диаграммы кристаллизации α — камфоры с нафталином, β—камфоры с бензойной кислотой, γ—камфоры с гидрохиноном. *KEH*, *KEБ*, *KEГ*— ликвидус; *K'E'H'*, *K'E'Б'*, *K'E'Г'*—верхняя граница метастабильности; *K''E''H''*, *K''E''Б''*, *K''E''Г''* — нижняя граница метастабильности жидкости. Схематическая диаграмма кристаллизации *А—Б*: *A'E'Б'* — верхняя граница метастабильности, *A''E''Б''* — нижняя граница метастабильности, *в'и E'ла'*— верхняя граница метастабильности, а *г'оE''мб'*— нижняя граница метастабильности жидкости при эвтектической кристаллизации

между точками *1* и *2*. Чем больше скорость охлаждения, тем ниже температура начала первичной кристаллизации и тем большим будет число образующихся кристаллов *Б*. Первичная кристаллизация продолжается до температуры *3*, не вызывая эвтектического распада, так как оставшаяся жидкость принимает состав, отвечающий одной из точек кривой *Еа*, которая располагается выше верхней границы метастабильности, и поэтому кристаллизация второй фазы *А* (а значит, и эвтектическая кристаллизация) не начинается.

В зависимости от скорости охлаждения сплава *I* эвтектическая кристал-
изация начинается при различных переохлаждениях в интервале между
емпературами *3—4*. Переохладить оставшуюся жидкость ниже темпера-
уры *4* не удается, так как при достижении этой температуры остающаяся
кидкость в контакте с растущими кристаллами *Б* принимает состав,
риблизительно описываемый точкой *б*, положение которой соответствует
ижней границе метастабильности жидкости. В такой жидкости кристал-
ы *А* образуются безинкубационно, и таким образом безинкубационно
ачинается эвтектический распад.

Существенно, что при эвтектическом распаде максимальное пересы-
щение жидкости компонентом *Б* описывается одной из точек кривой *де*,
ежащей выше верхней границы метастабильности. В этих условиях
бразование новых зародышей *Б* при эвтектическом превращении не про-
сходит, и выделение этого компонента происходит только за счет роста
имеющихся первичных кристаллов *Б*. Поэтому совокупность первичного
кристалла и матрицы эвтектической колонии и является монокристаллом.

Непрерывное же образование зародышей компонента *А* при эвтекти-
ческом распаде обеспечивается потому, что состав жидкости в контакте
растущими кристаллами *Б* приблизительно описывается одной из
очек кривой *аб*, располагающейся ниже верхней границы метастабильно-
ти. При небольших переохлаждениях, близких к точке *3*, число образую-
щихся зародышей *А* оказывается малым, и эвтектические колонии не об-
разуются: получаются структуры грубого конгломерата, или же образуют-
я эвтектические колонии с малым числом включений *А*.

Рассмотрим кристаллизацию доэвтектического сплава *II*.

Так же как в *I* сплаве, число возникающих первичных кристаллов *А*
ависит от режима охлаждения сплава в интервале температур *5—6*.
Эвтектическая кристаллизация этого сплава, начинающаяся с момента
арождения *Б*, делается возможной при достижении температуры точки *7*,
ри которой остающаяся жидкость принимает состав, приблизительно
писываемый точкой *в*, лежащей на верхней границе метастабильности.

При более высоких температурах выделение кристаллов *Б* (а значит,
эвтектическая кристаллизация) не начинается, так как состав остав-
шейся жидкости описывается одной из точек кривой *Ев* и не достигает
верхней границы метастабильности. В зависимости от режима охлаж-
дения сплава эвтектическая кристаллизация начинается при различ-
ных переохлаждениях в интервале температур точек *7—8*, а при темпе-
ратуре точки *8*, когда жидкость в контакте с растущими кристаллами *А*
приобретает состав, описываемой точкой *г*, лежащей на нижней гра-
нице метастабильности, происходит безинкубационное образование за-
родышей *Б*, т. е. безинкубационное зарождение эвтектических коло-
ний. Чем ниже температура, при которой происходит эвтектический
распад, тем больше при этом возникает зародышей *Б*, а число возни-
кающих зародышей *А* оказывается независимым от температуры эвтек-
тического превращения и происходит безинкубационно, потому что
жидкость в контакте с образующимися кристаллами *Б* должна была бы
принять состав, отвечающий одной из точек кривой *жз*. Однако такое
пересыщение жидкости компонентом *А* оказывается невозможным, пото-
му что гораздо раньше, когда состав жидкости оказывается соответствую-
щим одной из точек кривой *но*, достигается нижняя граница метастабиль-
ности и кристаллизация *А* происходит безинкубационно.

Следовательно, и во втором сплаве эвтектическое превращение ини-
циируется *Б*, и при эвтектической кристаллизации скорость образования
зародышей обеих фаз оказывается также различной, а именно скорость
образования зародышей *Б* меньше, чем скорость образования зародышей *А*,
и эта разница зависит от степени переохлаждения. При температурах,
близких к точке *7*, разница в скоростях образования зародышей мак-
симальна, а с приближением к температуре точки *8* она все время умень-

шается, так как скорость образования зародышей *Б* увеличивается. По этой причине число образующихся эвтектических колоний, соответствующих числу образующихся зародышей *Б*, возрастает с понижением температуры эвтектического превращения и соответственно уменьшается размер колоний.

Приведенные выше данные показывают, что учет линий метастабильного равновесия и границ метастабильности значительно облегчает анализ процессов структурообразования в двойных сплавах.

ВЫВОДЫ

1. Диаграмма состояния, на которой кроме линий стабильного и метастабильного равновесия нанесены верхняя и нижняя границы метастабильности жидкости, до начала как первичной, так и эвтектической кристаллизации, содержит параметр времени и поэтому является кинетической диаграммой.

2. Использование кинетических диаграмм («диаграмм кристаллизации»), экспериментально построенных для сплавов металлоподобных веществ: камфоры (К) с нафталином (Н), камфоры с бензойной кислотой (Б) и камфоры — с гидрохиноном (Г), для анализа структурообразования при эвтектической кристаллизации, позволило объяснить, почему при эвтектической кристаллизации образуются эвтектические зерна — колонии, состоящие из монокристальной основы одной из фаз (Н, Б, Г) и диспергированных в ней включений второй фазы (К).

3. Анализ эвтектического превращения с использованием кинетических диаграмм позволил установить, что при эвтектической кристаллизации, приводящей к образованию колоний, скорость образования зародышей каждого из фаз различна. Тот из компонентов, который склонен к большему переохлаждению, т. е. у которого при эвтектической кристаллизации скорость образования зародышей меньшая, образует монокристальную основу эвтектической колонии.

Отношение скоростей образования зародышей каждой из фаз при эвтектическом превращении соответствует числу включений диспергированной фазы в пределах одной колонии.

4. Показано, что первичные кристаллы фазы, которая в эвтектической колонии монокристальна (Н, Б, Г) инициируют эвтектическое превращение. Выделение «монокристальной» фазы происходящее при эвтектическом превращении расплавов, содержащих первичные кристаллы этой фазы (Н, Б, Г), происходит только на базе первичных кристаллов, а образование новых зародышей в процессе превращения не происходит. В результате такой кристаллизации каждый первичный кристалл «монокристальной» фазы (Н, Б, Г) оказывается облеченным в собственную эвтектическую колонию, основа которой в совокупности с первичным кристаллом является монокристаллом. При выделении же второй «диспергированной» фазы кристаллические зародыши ее могут непрерывно образовываться на протяжении всего эвтектического превращения.

5. Показано, что первичные кристаллы второй — «диспергированной» фазы (К) не являются инициаторами эвтектического превращения, и поэтому в пределах одной эвтектической колонии может находиться несколько первичных кристаллов этой фазы или, наоборот, один кристалл может размещаться в пределах нескольких эвтектических колоний.

Днепропетровский металлургический
институт им. Сталина

Поступила
22.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. В. Гречный, Металлург, № 10, 11, 9, 1939.
2. С. Б. Авакян, Е. Н. Кислякова и, Н. Ф. Лашко, Журн. физ. химии, 24, 1057, 1950.
3. E. C. Ellwood, A. J. Member a. R. Q. Bagley, Journ. Inst. Metals a. Metallurg. Abst. Febr, 17, 631, 1950.
4. С. Бенедикс, Металлург, № 7, 31, 1932; Г. А. Кащенко, Металлург, № 7, 37, 1932.
5. А. А. Бочвар, Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа, ОНТИ, 1935.
6. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Журн. физ. химии 23, 315, 1949.
7. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Тр. Моск. авиац. технол. ин-та, 134, 75, 1948.
8. С. В. Авакян, и Н. Ф. Лашко, ДАН, 45, 29, 1949.
9. Я. В. Гречный, Кристаллизация сплавов эвтектического типа, Диссертация, 1940; ДАН, 74, 933, 959.
10. В. И. Данилов, ЖТЭФ, 19, 235, 1949.
11. Я. В. Гречный, ДАН, 84, 89, 535, 1952; 86, 977, 1952.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СПОСОБНОСТЬЮ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В. А. Париоок

Замещенные стиролы являются прекрасным материалом для изучения влияния природы замещающих групп в бензольном кольце стирол на способность к полимеризации и свойства получаемых полимеров До настоящего времени, однако, отсутствуют систематические исследования замещенных стиролов, проводимые в одинаковых условиях, которы позволили бы более полно и точно изучить зависимости между химическим строением мономеров и их способностью к полимеризации. Из замещенных стиролов наиболее подробно изучены их галоген- и алкилпроизводные [1, 2]. Мы поставили своей задачей изучить влияние изомери в бензольном кольце диметилстиролов, а также изучить влияние одновременного введения в бензольное кольцо стирола атомов галогено (хлора, брома) и метильной группы. С этой целью были впервые синтезированы 2-хлор (бром)-5-метилстиролы, 4-хлор (бром)-3-метилстиролы получены три изомерных диметилстирола (2,5; 2,4; 3,4), м-метилстирол и изучена их способность к полимеризации при 80, 100, 120° дилатометрическим методом в отсутствие инициаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез галогензамещенных метилстиролов осуществлялся превращением орто- и паратолуидинов в галогентолуолы, которые ацетилировались, затем замещенные ацетофеноны восстанавливались в карбинолы, дегидратацией которых получались соответствующие замещенные стиролы:

2-хлор-5 метилстирол (CH=CH₂; 2 — Cl; 5 — H_3C)

2-бром-5 метилстирол (CH=CH₂; 2 — Br; 5 — H_3C)

4-хлор-3 метилстирол (CH=CH₂; 3 — CH_3; 4 — Cl)

4-бром-3 метилстирол (CH=CH₂; 3 — CH_3; 4 — Br)

Физические свойства синтезированных мономеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Мономер	Т. кип. в °С при 1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Содержание галогена в %		Бромные числа	
				Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
2-Хлор-5-метилстирол	52	1,5601	1,074	45,96	45,88	23,60	23,28	102	105
2-Бром-5-метилстирол	59	1,5872	1,348	49,15	48,78	41,05	40,61	76	81
4-Хлор-3-метилстирол	53	1,5600	1,074	45,78	45,88	22,57	23,28	104	105
4-Бром-3-метилстирол	61	1,5885	1,364	48,23	48,47	40,23	40,61	78,5	81

Диметилстиролы получены из о-, м- и п-ксилолов, которые подвергались бромированию, выделенные бромиды через магнийорганические соединения превращались в карбинолы, а последние после дегидратации — в соответствующие диметилстиролы:

2,5-диметилстирол 2,4-диметилстирол 3,4-диметилстирол

Физические свойства синтезированных мономеров диметилстиролов приведены в табл .2.

Очищенные мономеры хранились в ампулах в атмосфере азота. Изучение кинетики полимеризации проводилось при помощи ртутного дилатометра конструкции Л. И. Ефимова. Общий вид дилатометра представлен на рис. 1. Ртуть для заполнения дилатометра подвергалась специальной очистке. Тщательно промытый хромовой смесью, водой, спиртом и эфиром и высушенный дилатометр заполнялся ртутью. Затем изогнутый тонкий конец дилатометра погружался в стаканчик со ртутью и заполнялся ртутью при помощи резиновой груши таким образом, чтобы в нем не оставалось пузырьков воздуха.

Затем в стаканчик со ртутью погружался надрезанный тонкий конец ампулы с мономером, под ртутью он осторожно отламывался пинцетом и мономер из ампулы затягивался в дилатометр посредством водоструйного насоса и «носик» дилатометра быстро отпаивался. В капилляр дилатометра доливалась ртуть, и дилатометр погружался в термостат с точной регулировкой температуры (±0,5°). Процент выхода полимера определялся бромированием. В данной работе полимеризация мономеров проводилась с выходом 20—40% полимера, вследствие чего зависимость выхода полимера от времени без большой ошибки может быть принята прямолинейной. В ряде опытов параллельно ставились опыты блочной полимеризации мономеров в ампулах. Полученные результаты хорошо совпадали с данными дилатометрических измерений. Ошибка в определении процента выхода полимера, определенная из двух параллельных опытов, не превышала 3—5.

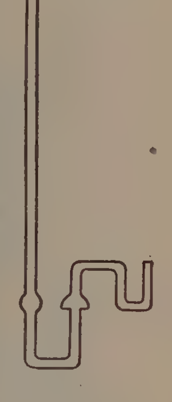


Рис. 1

На рис. 2, 3 представлены результаты по изучению полимеризации диметилстиролов и незамещенного стирола. На рис. 4, 5 представлены данные по полимеризации четырех галогензамещенных метилстиролов м-метилстирола и стирола. Энергии активации процесса полимеризации замещенных стиролов рассчитывались по формуле: $k = k_0 e^{(uR/T)}$ и приведены в табл. 3.

Таблица 2

Мономер	Температура кипения °С	Температура кипения (литерат.) °С	n_D^{20}	n_D^{20} (литерат.)
2,5-Диметилстирол	54—55 (2—3 мм)	82—83 (23 мм)	1,5396	1,5395
2,4-Диметилстирол	75—76 (12 мм)	79—80 (12 мм)	1,5405	1,5423
3,4 Диметилстирол-м-ме-	50—51 (1 мм)	94—96 (26 мм)	1,5466	1,5463
тилстирол	73 (6 мм)	50—51 3 (мм)	1,5400	1,5410

Дипольные моменты вычислялись из измерений величины диэлектрической проницаемости веществ в разбавленных бензольных растворах (метод биений, частота 600 кгц). Полученные значения дипольных моментов мономеров и эффективные дипольные моменты полимеров галогензамещенных метилстиролов приведены в табл. 4.

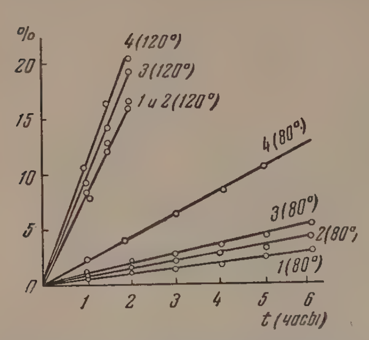


Рис. 2. *1* — стирол; *2* — 3,4-диметилстирол; *3* — 2,4-диметилстирол; *4* — 2,5-диметилстирол

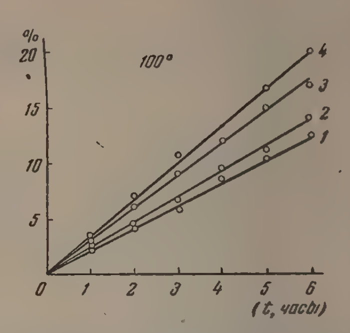


Рис. 3. *1* — стирол; *2* — 3,4-диметилстирол; *3* — 2,4-диметилстирол; *4* — 2,5-диметилстирол

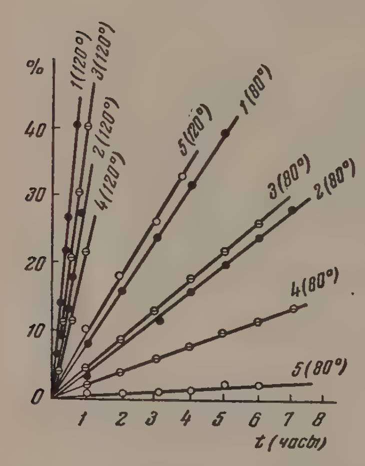


Рис. 4. *1* — 2-хлор-5-метилстирол; *2* — 2-бром-5-метилстирол; *3* — 4-хлор-5-метилстирол; *4* — 4-бром-5-метилстирол; *5* — стирол

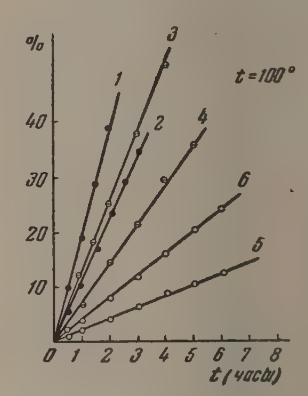


Рис. 5. *1* — 2-хлор-5-метилстирол; *2* — 2-бром-5-метилстирол; *3* — 4-хлор-3-метилстирол; *4* — 4-бром-4-метилстирол; *5* — стирол; *6* — м-метилстирол

Таблица 3

Наименование мономера	$k_0\left(\frac{1}{\text{сек.}}\right)$	u ккал/моль
2-Хлор-5-метилстирол	$4{,}02 \cdot 10^{2}$	13,5
2-Бром-5-метилстирол	$3{,}63 \cdot 10^{3}$	16,0
4-Хлор-3-метилстирол	$1{,}82 \cdot 10^{3}$	14,6
4-Бром-3-метилстирол	$8{,}12 \cdot 10^{4}$	17,2
2-5-Диметилстирол	$2{,}31 \cdot 10^{5}$	15,0
2,4-Диметилстирол	$1{,}58 \cdot 10^{5}$	17,5
3,4-Диметилстирол	$4{,}41 \cdot 10^{6}$	17,0
Стирол	$5 \cdot 10^{7}$	22,5
	$7{,}07 \cdot 10^{7}$	21,5

Для всех изученных замещенных стиролов вискозиметрическим методом определялись величины характеристической вязкости (η), приведенные в табл. 5.

Таблица 4

Вещество	μ (мономера) D	μ эфф (полимера) D
2-Хлор-5-метилстирол	2,13	1,92
2-Бром-5-метилстирол	2,17	2,07
4-Хлор-3-метилстирол	1,54	1,55
4-Бром-3-метилстирол	1,79	1,81

Таблица 5

Полимер	[η]
Стирол	1,84
2,5-Диметилстирол	1,34
2,4-Диметилстирол	0,40
3,4-Диметилстирол	0,60
2-Хлор-5-метилстирол	0,91
2-Бром-5-метилстирол	0,32
4-Хлор-3-метилстирол	0,49
4-Бром-3-метилстирол	0,36

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из сравнения полученных экспериментальных результатов с данными работ по полимеризации галогенстиролов [3] видно, что введение заместителей первого рода в бензольное кольцо стирола, как правило, приводит к повышению скорости полимеризации замещенных стиролов. При этом наблюдается ряд закономерностей. Ранее М. М. Котон с сотрудниками [4] было показано, что при введении одного заместителя в орто-положение к винильной группе стирола скорость полимеризации возрастает в большей степени (в 2,5 раза), чем в случае наличия заместителей в мета- и пара-положениях (1,5—2 раза), образуя ряд: о > м > п. При введении двух заместителей в бензольное кольцо стирола наблюдаются заметные различия в скоростях процесса полимеризации в зависимости от изомерии замещающих групп [5]. Существует общая зависимость

$CH{=}CH_2$ (2-R, 5-R) > $CH{=}CH_2$ (2-R, 4-R) > $CH{=}CH_2$ (3-R, 4-R)

Так, например, в случае 2-хлор (бром)-5-метилстиролов скорость полимеризации почти в два раза больше, чем в случае 4-хлор-3-метилстиролов. Существенное влияние на скорость полимеризации замещенных стиролов оказывает природа замещающих групп. Если заместителями являются Cl, Br и CH_3, то они образуют следующий ряд Cl > Br > CH_3. Эти различия в скорости полимеризации замещенных стиролов особенно резко проявляются в случае наличия заместителей в положении 2,5. Так 2,5-диза-

мещенные (Hal, CH_3) стиролы, при 100°, по скорости полимеризации могут быть расположены в ряды (по выходу полимера в процентах):

$CH=CH_2$; —Cl; Cl—	>	$CH=CH_2$; —Cl; H_3C—	>	$CH=CH_2$; —CH_3; H_3C—		$CH=CH_2$; —Br; Br—	>	$CH=CH_2$; —Br; H_3C—
60%		40%		7%		40%		24%
		1					2	

При наличии заместителей в положении 3,4 влияние природы замещающей группы (Hal, CH_3) на скорость полимеризации проявляется значительно слабее. Так, в случае 3,4-дизамещенных стиролов, при 100°, имеем следующие ряды (по выходу полимера в процентах):

$CH=CH_2$; —Cl; Cl	>	$CH=CH_2$; —CH_3; Cl	>	$CH=CH_2$; —CH_3; CH_3		$CH=CH_2$; —Br; Br	>	$CH=CH_2$; —CH_3; Br
27,2%		25%		4%		14%		13,6%
		1				2		

Изучение значений энергии активации и дипольных моментов галогензамещенных метилстиролов показывает, что 2,5-замещенные стиролы по сравнению с 3,4-производными имеют наименьшие значения энергии активации (табл. 3) и наиболее высокие значения дипольных моментов (табл. 4), т. е. являются более полярными. Сопоставление полученных результатов для ряда изученных замещенных стиролов с несомненностью показывает на существование влияния природы замещающих групп (Hal, CH_3) на способность к полимеризации и свойства получаемых полимеров. Наличие заместителей первого рода в положении 2,5 к винильной группе стирола следует признать наиболее благоприятным для протекания процесса полимеризации, так как при этом наблюдается наибольшая скорость полимеризации. При этом очень важно отметить, что при большей скорости полимеризации наблюдается образование высокомолекулярного полимера (табл. 5) — факт, пока не нашедший своего объяснения. Нам кажется возможным связать эти особенности положения 2,5 с значительной поляризацией этиленовой двойной связи и перераспределением электронной плотности в молекуле замещенного стирола, на что указывают повышенные значения дипольных моментов и снижение энергии активации процесса полимеризации 2,5-замещенных стиролов по сравнению с 3,4-производными.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс полимеризации ряда дизамещенных производных стирола, содержащих атомы галогенов (хлора и брома) и метильные радикалы в различных положениях в бензольном кольце стирола.

2. Показано, что наиболее благоприятным положением для заместителей первого рода в бензольном кольце стирола является положение 2,5, при котором наблюдается наибольшая скорость полимеризации и наивысшие наличия молекулярного веса.

3. Изученные замещенные стиролы по скорости полимеризации образуют следующие ряды:

I) 2-Хлор-5-метилстирол > 4-хлор-3-метилстирол > 2-бром-5-метилстирол > 4-бром-3-метилстирол.
II) 2,5-Диметилстирол > 2,4-диметилстирол > 3,4-диметилстирол > стирол.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Поступила 27.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

П. П. Шорыгин и Н. В. Шорыгина, Журн. общ. химии, 9, 845, 1939; С. Н. Ушаков, П. Матузов, Журн. прикл. химии, 17, 435, 538, 1944; L. Brooks, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 12951, 1945; C. Marvel, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 861, 1946; М. М. Котон, Е. М. Москвина, Ф. С. Флоринский, Журн. общ. химии, 21, 1843, 1951; М. М. Котон, И. Н. Самсонова, Ф. С. Флоринский, Журн. общ. химии, 22, 489, 1952; М. М. Котон, Е. М. Москвина, Журн. прикл. химии, 26, 660, 1953.

П. П. Шорыгин, и Н. В. Шорыгина, Журн. общ. химии, 5, 555, 1935; J. Dixon, K. Sanders, Ind. Eng. Chem., 46, 652, 1944; C. Marvel, J. Saunders, C. Overberger, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1085, 1946; М. М. Котон, Т. Г. Смолюк, ДАН, 102, 305, 1955.

М. М. Котон, Е. М. Москвина, Ф. С. Флоринский, Журн. общ. химии, 22, 789, 1952; М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Журн. прикл. химии, 26, 666, 1953.

М. М. Котон, Е. М. Москвина, Ф. С. Флоринский, Журн. общ. химии, 21, 1847, 1951; М. М. Котон, Е. М. Москвина, Журн. прикл. химии 26, 660, 1953.

ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев

Первое систематическое исследование каталитической активности платиново черни в зависимости от температуры предварительного прокаливания было проведе П. Д. Данковым и А. А. Кочетковым [1], в интервале от комнатных температур до 300° со средним расстоянием между точками около 40°. Их данные, представленные на рис. 1 показали наличие своеобразной экстремальной зависимости, которую авторы пыталис связать с существованием оптимальной (по отношению к каталитической активност дисперсности платиновой черни. По их мнению, оптимальный размер частиц составляе 30—40 Å; рекристаллизация и связанно с ней укрупнение кристаллов приводя к падению активности.

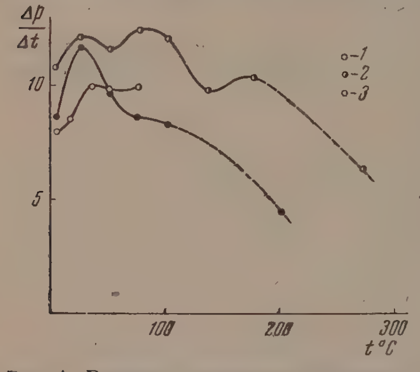


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность платиновой черни по данным П. Д. Данкова и А. А. Кочеткова [1]. *1* — $H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$; время прокаливания 1 час; *2* — $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$; время прокаливания 1 час; *3* — $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$; время прокаливания 3 часа

Позднее аналогичное исследовани было проведено Мекстедом и Муном [2 изучавшими каталитическую активност платиновой черни в зависимости от темпе ратуры прокаливания для случая гидриро вания кротоновой кислоты и разложени перекиси водорода. Для последнего про цесса были получены четыре точки от 25 до 400°С, давшие отчетливый и, казалос бы, плавный спад активности. Однако, во первых, авторы, как ниже будет показано попали в область температур, не содержа щую резких экстремумов активности, и во-вторых, взяли слишком большой интер вал между точками (50°), скрадывающи возможные нарушения плавного ход кривой.

Недавно, М. И. Николаева и А. И. Шлы гин [3] провели аналогичное исследовани с платинированной платиной. Оказалос что каталитическая активность, определя емая по разложнию перекиси водорода имеет максимумы: при прокаливании в ат мосфере водорода при 60°С, при прокали вании на воздухе примерно при 280—300°С

В настоящей работе было изучено влияние прокаливания (в температурном интер вале от 100 до 700° С) на каталитическую активность платиновой черни. Разложени перекиси водорода использовалось в качестве контрольного процесса для определени активности.

Приготовление платиновой черни. К небольшому количеств концентрированного раствора хлороплатината добавлялось около 10 мл 30% формаль дегида. Затем, при охлаждении, к полученному раствору приливался концентрирован ный едкий натр, после чего раствор отстаивался несколько суток. Осадок платины в вид блестящих чешуек отфильтровывался и промывался дестиллированной, а под коне бидестиллированной водой. Сушка производилась при температуре 45—50° С в тече ние 2 суток [4].

Прокаливание катализаторов. Прокаливание платиновой черн производилось в атмосфере воздуха при давлении в 0,5 мм рт. ст. Кварцевый стаканчи с катализатором опускался в кварцевую трубку, находящуюся в уже нагретой до нуж ной температуры печи, и немедленно производилась откачка. По истечении дву часов вся система вместе с катализатором вынималась из печи и остывала один ча при продолжающейся откачке. Температура определялась хромель-алюмелевой термо парой. Температура в печи поддерживалась постоянной с точностью ±2°. Интервал температур прокаливания были равны 20° и в случае необходимости—10°.

Проведение опыта. Методика проведения опыта была в основном аналогичной ранее описанной авторами [5]. В колбу наливался раствор перекиси водорода 60 мл 0,05 N), и в отросток помещался стаканчик с навеской в 10 мг платиновой черни. Число односторонних качаний равнялось 180 в минуту.

Температура термостата была 20° ±0,05° С. Измерения проводились газометрически в бюретках с точностью до 0,05 см³ (цена деления 0,1 см³).

Оценка активности. Для определения порядка реакции путем графического дифференцирования находились значения $\frac{dx}{d\tau}$, и, затем, в координатах $\lg\frac{dx}{d\tau} - \lg(a-x)$ (где x — объем кислорода, выделившегося за время τ, а a — за время τ_∞) наносились экспериментальные данные. Во всех случаях порядок оказался близким к первому $n \approx 0{,}8$—0,9), однако если для исходной черни экспериментальные данные давали удовлетворительную линейную зависимость (рис. 2), то для прокаленных образцов линейную зависимость удавалось наблюдать лишь в средней части, как это показано для образца, прокаленного при 500° С. Таким образом мы встретились с искажением порядка в ходе реакции, осложнявшим оценку активности катализаторов. Поэтому, несколько условно, за сравнительную меру активности всех катализаторов была выбрана обратная величина времени полураспада $1/\tau_{1/2}$.

Рис. 2. Определение порядка разложения перекиси на платиновой черни. $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$; $\lg\frac{dx}{dt} = \lg k + n\lg(a-x)$; $n_1 = \operatorname{tg}\varphi_1 = 0{,}83$; $n_2 = \operatorname{tg}\varphi_2 = 0{,}79$. 1 — исходная платиновая чернь; 2 — платиновая чернь, прокаленная при 500°С

Рассмотрение полученных данных, представленных в таблице и на рис. 3, прежде всего показывает наличие двух отличных по своему характеру областей.

В интервале температур прокаливания от 130 до 260° С кривая носит ярко выраженный экстремальный характер*, имеются три высоких максимума (при 160, 220 и 250° С), в которых активность превышает исходную, и два глубоких минимума (при 180 и 230°С). От максимума до минимума активность меняется в 4,5 раза.

Начиная с 260°, кривая плавно спадает к 500° С. Исключением является только размытое, мало заметное возрастание активности в интервале 320—400° С. Именно в этой области спада активности получены упомянутые выше точки Мэкстеда и Муна [2], нанесенные на рис. 3 черными кружками**.

При 500°С вновь имеется отчетливый максимум активности. Снова активность от максимума (500° С) до минимумов (480 и 520° С) меняется примерно в 4,3 раза.

Затем кривая имеет как бы волнистый характер, в общем, поднимаясь к 640° С, после чего плавно спадает к 700° С. Каталитическая активность

---

* Двухчасовое прокаливание исходной платиновой черни при 100°С снизило ее активность примерно в два раза.

** Значения, полученные Мэкстедом и Муном, были умножены на соответствующий коэффициент для помещения в нашем масштабе. Поэтому они показывают не совпадение в абсолютных значениях активности, а лишь совпадение в общем ходе кривой в интервале температур прокаливания 250—400°С.

Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность платиновой черни

°C	$1/\tau_{1/2}$	°C	$1/\tau_{1/2}$	°C	$1/\tau_{1/2}$
Исходный	0,606	240	0,429	490	0,081
100	0,287	250	0,770	500	0,138
120	0,200	260	0,690	510	0,113
140	0,263	270	0,435	520	0,032
150	0,714	280	0,256	560	0,052
160	0,730	320	0,182	580	0,043
170	0,392	340	0,196	600	0,079
180	0,178	360	0,185	620	0,054
200	0,413	380	0,160	640	0,094
210	0,455	400	0,107	660	0,055
220	0,741	440	0,081	680	0,028
230	0,392	480	0,048	700	0,013

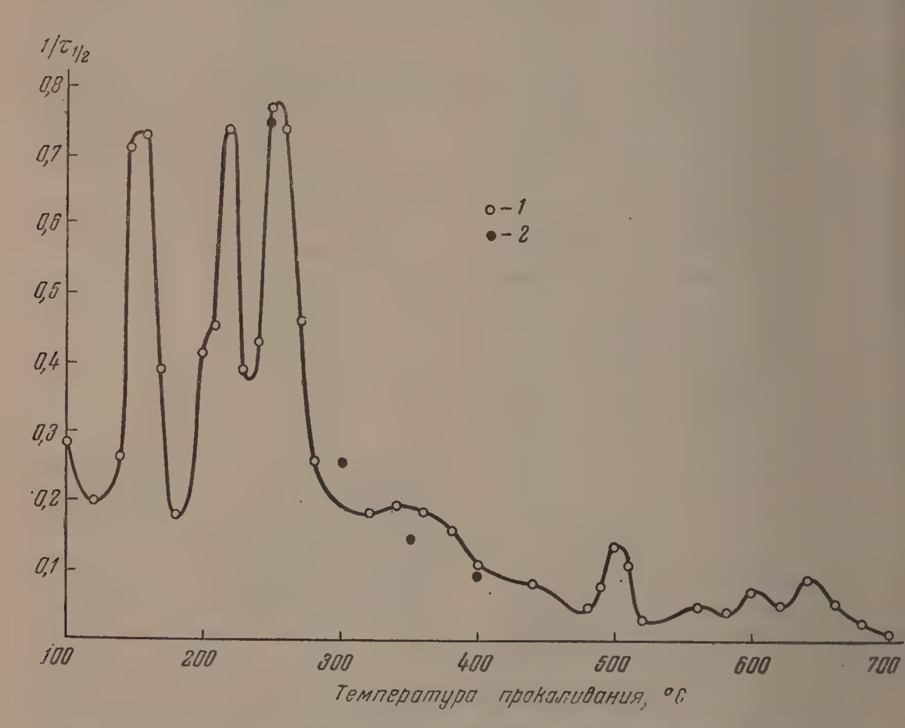


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность платиновой черни при разложении перекиси водорода, *1* — данные авторов; *2* — пересчитанные данные [2]

черни, прокаленной при 700° С, в 46 раз меньше исходной и в 60 раз меньше наиболее активной черни, прокаленной при 250° С.

Не имея данных для более высоких температур, понятно, невозможно судить, имеет ли здесь место приближение к «полному спеканию», или и дальше будет сохраняться сложная экстремальная картина.

Интересно и качественное наблюдение внешнего вида прокаленной платины. Вначале образцы имели характерный черный цвет, но по мере спада активности чернь начинала «сереть», и катализатор, прокаленный при 480° С, имел уже отчетливую серую окраску. Любопытно при этом,

что в максимуме, при 500° С, платина приобрела вновь прежний черный цвет.

Итак, оказывается, что каталитическая активность платиновой черни (при разложении перекиси водорода) весьма сложно зависит от температуры прокаливания. Для других металлических катализаторов схожий экстремальный ход активности также был замечен (например, для порошков меди при разложении муравьиной кислоты Седлачеком [6], для порошков серебра и меди Ринеккером и Бремером [7]).

Какие же предварительные объяснения могут быть даны обнаруженному явлению?

Результаты опытов прежде всего однозначно свидетельствуют о наличии на поверхности металла весьма специфических и лабильных каталитически активных центров. Спад или возрастание активности в несколько раз в узком интервале температур прокаливания (20—30°) явно противоречит иногда еще высказываемым представлениям об активности всей поверхности катализатора в целом [8]. Вряд ли можно серьезно считать, что при изменении температуры прокаливания на несколько градусов величина поверхности может убывать в 3—4 раза, а затем столь же быстро и резко возрастать. Тем более, как это недавно убедительно было показано Ринеккером, Бремером и Унгером [9], удельная активность отнюдь не связана симбатно с величиной поверхности, а в некоторых случаях даже резко растет с уменьшением последней.

Таким образом, качественное объяснение может быть дано, только исходя из существования активных центров катализа, исчезающих или возникающих с изменением температуры прокаливания. Другое дело, вопрос о природе активных центров — являются ли они элементами кристаллической решетки, или аморфными образованиями атомной природы?

Сторонники первого взгляда связывали активность с теми или иными свойствами решетки. Так, А. В. Николаев [10] считал, что величина каталитической активности зависит от последовательной рекристаллизации платиновой черни, устраняющей или вызывающей неравномерность кристаллической решетки металла. П. Д. Данков и А. А. Кочетков [1] и А. М. Рубинштейн [11] полагали, что каталитическая активность непосредственно зависит от кристаллической дисперсности металла-катализатора. Однако, как недавно показал О. М. Полторак [12], эта связь — вторичного порядка: дисперсность влияет на активность не сама по себе, а благодаря ее воздействию на концентрацию активной атомной фазы на поверхности кристалла.

В теории активных ансамблей [13] был высказан подтвержденный затем в ряде работ (особенно отметим работы Н. И. Кобозева, В. Б. Евдокимова и др. [14] по магнетохимическому изучению адсорбционных железных и платиновых катализаторов) взгляд на активные центры, как на докристаллические образования атомной природы. В последнее время это положение было распространено на металлические катализаторы О. М. Полтораком [12], согласно которому статистико-термодинамическое рассмотрение приводит к выводу о существовании на кристаллической поверхности металла атомных образований той же химической природы, находящихся с ней в равновесии.

Принимая, в соответствии с результатами исследований, проведенных методами теории активных ансамблей, что именно эти образования атомной природы являются единственными носителями каталитической активности, можно показать, что активность образца следующим образом зависит от температуры приготовления (прокаливания):

$$A_{T_{\text{пр}}} = A_0 [1 - f(t_{\text{пр}}, T_{\text{пр}}) \exp\{(T_{\text{пр}} - T_c)/T_{\text{пр}}\}], \quad (1)$$

где $A_{T_{\text{пр}}}$ — активность при некоторой температуре приготовления (прокаливания) катализатора $T_{\text{пр}}$; A_0 — некоторая константа, $f(t_{\text{пр}}, T_{\text{пр}})$ — неко-

торая функция от времени прокаливания $t_{пр}$ и температуры прокаливания $T_{пр}$; $T_с$ — температура полной дезактивации («спекания») катализатора.

Действительно, согласно теории активных ансамблей, активная атомная фаза на каталитически недеятельной поверхности может исчезать в результате миграции атомов по поверхности и их ассоциации (кристаллизации) в более крупные неактивные агрегаты (кристаллы). Однако на поверхности носителя (или, в общем случае, кристаллической фазы катализатора) имеются того или иного вида препятствия, затрудняющие свободную миграцию и стабилизующие активную фазу. Для преодоления этих препятствий необходима определенная энергия активации $E_а$, которую положим равной разности между средней энергией атомов при температуре «спекания» $\overline{E}_с$ и средней энергией при температуре приготовления (прокаливания) $\overline{E}_{пр}$:

$$E_а = \overline{E}_с - \overline{E}_{пр}. \tag{2}$$

Тогда число атомов, обладающих достаточной для свободной миграции энергией, равно

$$N = N_0 \exp\{-(\overline{E}_с - \overline{E}_{пр}) / RT_{пр}\}, \tag{3}$$

где N_0 — общее число атомов катализатора, находящихся в атомизированном состоянии.

Поскольку рассматривается двухмерная задача, $\overline{E}_с$ и $\overline{E}_{пр}$ можно выразить через абсолютные температуры и газовую постоянную:

$$E_а = \overline{E}_с - \overline{E}_{пр} = R(T_с - T_{пр}). \tag{4}$$

Тогда скорость исчезновения активной фазы (скорость дезактивации катализатора) будет равна

$$\frac{dN}{dt} = k_д N_0 \exp\{(T_{пр} - T_с) / T_{пр}\}, \tag{5}$$

где $k_д$ — константа дезактивации активной фазы.

За время $t_{пр}$ количество дезактивировавшихся атомов катализатора будет равно

$$N_{t_{пр}} = \int\limits_0^{t_{пр}} k_д N_0 \exp\{(T_{пр} - T_с) / T_{пр}\}\, dt = N_0 \exp\{(T_{пр} - T_с) / T_{пр}\} \int\limits_0^{t_{пр}} k_д dt. \tag{6}$$

Встает вопрос — зависит ли $k_д$ от времени прокаливания? Опыт показывает, что здесь имеет место весьма сложная зависимость, характеризующаяся наличием максимумов и минимумов активности по времени прокаливания, причем характер этой зависимости заметно меняется с изменением температуры прокаливания. Таким образом, $k_д$ в общем случае зависит как от времени, так и от температуры прокаливания. Вводя обозначение:

$$\int\limits_0^{t_{пр}} k_д dt = f(t_{пр}, T_{пр}), \tag{7}$$

и учитывая, что каталитическая активность прямо пропорциональна количеству активной фазы, получаем для активности при температуре прокаливания ($T_{пр}$) и времени прокаливания ($t_{пр}$) следующее выражение:

$$A_{T_{пр}} = r(N_0 - N_{t_{пр}}) = A_0 [1 - f(t_{пр}, T_{пр}) \exp\{(T_{пр} - T_с) / T_{пр}\}],$$

где r — каталитическая активность, отнесенная к одному атому катализатора *.

---

* Весь расчет сделан в предположении активности одноатомного ансамбля. Его можно повторить и для более сложных случаев, однако это вряд ли целесообразно, поскольку пока нет достаточных данных для проведения количественных расчетов по формуле (1).

Если отвлечься от установленной на опыте [15] сложной зависимости $f(t_{пр}, T_{пр})$, обусловленной, повидимому, необратимыми процессами, оисходящими при прогреве в каталитически активном образце, и прить $f(t_{пр}, T_{пр}) = \text{const}$, уравнение (1) должно давать монотонно спадаюую с ростом температуры активность, что и наблюдается в определених интервалах температуры (например, в исследованном случае от 260 480° С).

Экспериментально полученная зависимость в целом оказывается, днако, намного сложней. Резко экстремальный характер связи между аталитической активностью платиновой черни и температурой ее прокаивания, скорей всего, свидетельствует о наличии процессов, вызыаемых незначительным изменением температуры, которые внезапно енерируют активные центры катализа. Возникшие активные центры дальнейшим ростом температуры исчезают по предложенному выше еханизму, пока не будет достигнута новая критическая температура, ри которой снова резко увеличивается количество активной фазы. Череование действия этих двух факторов и приводит к возникновению даваюой опытом экстремальной зависимости.

Так это или не так? Какова природа генерирующих активные центры роцессов — покажет дальнейшее исследование.

В заключение авторы приносят глубокую признательность проф. . И. Кобозеву за выдвижение темы настоящей работы и обсуждение ее езультатов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры прокаливания (от 100 до 700° С) на аталитическую активность платиновой черни при разложении перекиси одорода.

2. Обнаружен резко экстремальный характер зависимости с аксимумами при 160, 220, 250 и 500° С. Подтвержден и уточнен ранее звестный спад активности от 250 до 500° С.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

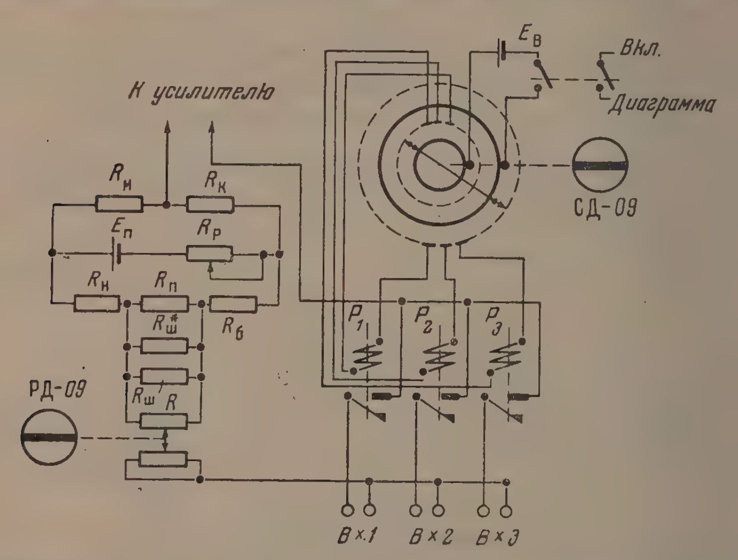
1. П. Д. Данков, А. А. Кочетков, ДАН, 2, 359, 1934.
2. E. B. Maxteda. K. L. Moon, Journ. Chem. Soc., 393, 1935.
3. М. И. Николаева, А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 24, 427, 534, 1950.
4. O. Loew, Ber., 23, 289, 1890.
5. А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова, В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 28, 2222, 1954.
6. K. Sedlatschek, Koll. Zs., 104, 203, 1943.
7. G. Rienäcker, Zs. f. Elektrochem., 46, 369, 1940; G. Rienäcker u. H. Bremer, Zs. anorg. allg. Chem., 272, 126, 1953.
8. Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Госхимиздат, М., 1955, стр. 5—28.
9. G. Rienäcker, H. Bremer, a. S. Unger, Proc., of the Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952, стр. 633—638.
10. А. В. Николаев, ДАН, 20, 577, 1938; ИФХА АН СССР, 13, 109, 1940.
11. А. М. Рубинштейн, Усп. химии, 21, 1287, 1952.
12. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 29, 1650, 1955.
13. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939; Уч. зап. МГУ, 86, 13, 1946; 174, 17, 1955.
14. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952; Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952; В. Б. Евдокимов, Журн. физ. химии, 29, 1292, 1955.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

О ПРИМЕНЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ АВТОМАТИЧЕСКИХ САМОПИШУЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕЦИЗИОННЫХ ПРИБОРОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов

В практике физико-химических исследований имеется большая потребность в самопишущих автоматических приборах с высокой чувствительностью к напряжению. Существующие высокочувствительные самопишущие приборы (например, пиромет Курнакова), основанные на применении зеркального гальванометра и фоторегистрации, имеют ряд известных неудобств (чувствительность гальванометра к механическим колебаниям, трудоемкость процесса обработки фотобумаги и т. д.). Вместе с те



выпускаемые промышленностью и свободные от вышеуказанных недостатков самопишущие автоматические потенциометры типа ЭПП-09, ЭПД-07 другие электронные потенциометры имеют чувствительность к напряжению порядка нескольких милливольт на всю шкалу.

Анализ работы автоматического потенциометра показал, что имеется возможность значительного повышения чувствительности к напряжению. Как известно, чувствительность потенциометров этого типа определяется чувствительностью усилителя напряжения дисбаланса и величиной падения напряжения между смежными витками реохорда. Повысить сколько-нибудь заметно чувствительность электронного усилителя не представляется возможным. Однако имеется возможность повышения чувствительности путем уменьшения напряжения на реохорде дополнительным шунтированием последнего. Разумеется, это шунтирование сопряжено с перераспределениями напряжений на элементах моста, которые необходимо компенсировать соответствующими изменениями величин сопротивлений плеч моста. Сопротивление, служащее в промышленном образце потенциометра для компенсации изменения температуры сво-

бодного конца термопары и выполненное из медной (или никелевой) проволоки, следует заменить манганиновым, которое должно быть установлено вместе с другими сопротивлениями моста под общим кожухом. Такая замена необходима для уменьшения времени установления теплового баланса сопротивлений моста, от которого зависит стабильность нулевого отсчета.

Этих несложных изменений достаточно для того, чтобы превратить обычный промышленный образец самопишущего потенциометра в высокочувствительный самопишущий микровольтметр. Однако измерительный выход такого микровольтметра не может коммутироваться посредством входного переключателя самопишущего потенциометра типа ЭПП-09, так как этот переключатель при чувствительности прибора 1 μV на 1 деление шкалы (даже при короткозамкнутом входе) дает на диаграммной бумаге кривую, представляющую периодическую функцию времени с периодом, равным времени полного оборота ротора переключателя. Этот характер кривой объясняется неоднородностью температуры ламелей переключателя и значительной термо-э. д. с. контактов и спаев.

Изготовление нового переключателя, конструкция которого обеспечивала бы отсутствие недостатков, присущих промышленным образцам, является трудно выполнимой задачей в условиях лаборатории. Более простым решением является возможность использовать существующий переключатель для подачи напряжения от вспомогательного источника поочередно на обмотки слаботочных реле, контакты которых включены непосредственно в измерительные цепи.

Мостовая измерительная схема и схема входного устройства с вышеуказанными изменениями представлена на рисунке.

В качестве примера можно указать, что для случая применения ЭПП-09 в качестве многозаписного микровольтметра с чувствительностью 1 μV на 1 деление шкалы необходимо изменить величину сопротивления $R_н$, сделав $R_н = 0{,}25\ \Omega$; дополнительно шунтировать реохорд сопротивлением $R^*_ш = 0{,}05\ \Omega$; заменить медное сопротивление $R_м$ на равное по величине сопротивление из манганина и поместить это сопротивление под кожух мостовой схемы.

При указанной чувствительности стабильность прибора такова, что за 24 часа непрерывной работы уход нуля не наблюдался.

Ленинградский
химико-фармацевтический
институт

Поступила
14.VII.1955

ПРОСТОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ РЕГУЛИРОВКИ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИОСТАТА

А. В. Александров, В. И. Синицын и К. В. Чмутов

В настоящее время в лабораторной практике используются криостаты различных конструкций [1]. Весьма совершенным и удобным прибором представляется нам металлический криостат, описанный А. И. Сараховым [2]. В основном, его устройство сводится к следующему.

Блок из красной меди с высверленными в нем каналами для помещения приборов снабжен медным отростком, погружаемым в жидкий азот. Температура блока зависит от глубины погружения отростка (хладопровода) в хладоагент и от площади теплового контакта отростка с блоком.

Постоянство температуры в модели А. И. Сарахова достигалось применением специальной довольно сложной электронной схемы, которая автоматически регулировала силу тока в цепи подогревателя, намотанного на блок криостата. Этим способом автору удалось добиться постоянства температуры с точностью ± 0,005° С.

Если при проведении исследований необходимо изменение температуры в широких пределах (от + 150 до — 150° С) с точностью стабилизации рабочей точки ± 0,5° С, то можно обойтись без сложной электронной схемы, применив следующее простое устройство.

На хладопровод *2* (см. рисунок) навинчивается цилиндр с двойными стенками *3*, изготовленный из материала с низкой теплопроводностью (органическое стекло, стекло и т. п.); нижняя часть цилиндра открыта.

Верхняя часть уплотняется зажимной гайкой *4*, изготовленной также из органического стекла.

Испаряющийся внутри цилиндра азот создает давление, под действием которого жидкий азот вытесняется до среза нижней части цилиндра. Глубина погружения хладопровода в жидкий азот становится не зависимой от количества азота в сосуде Дьюара, и температура тела криостата будет оставаться постоянной. Если даже уровень жидкого азота понизится до $^1/_3$ высоты цилиндра, то и в этом случае температура криостата неограниченное время остается постоянной в пределах ± 0,1—0,2° С.

Глубина погружения хладопровода в жидкий азот устанавливается передвижением цилиндра по хладопроводу.

В кольцевой канавке верхней части цилиндра установлен подвижной указатель *8*, при помощи которого отмечается по шкале *9* глубина погружения хладопровода в жидкий азот. На шкале можно сделать приблизительную разметку в градусах (приблизительную, так как в каждом отдельном случае температура блока криостата будет зависеть от температуры окружающего воздуха в комнате).

Устройство для регулировки температуры криостата. *1*—тело криостата; *2* — хладопровод; *3*— термостатирующий цилиндр; *4*— зажимная гайка; *5*— теплоизоляция; *6*— каналы для исследуемого образца и датчика температуры; *7*— сосуд Дьюара; *8*— подвижной указатель; *9* — шкала

Такой способ термостатирования можно использовать и для положительных температур. В этом случае цилиндр изготовляется из относительно термостойкого материала (стекло) и «хладопровод» с цилиндром погружается в кипящую воду: при этом можно достигнуть устойчивой температуры порядка +60° С. Применяя кипящее масло, можно получать температуру порядка +150° С. В случае использования криостата в области положительных температур под цилиндр подается воздух под небольшим давлением для лучшего вытеснения кипящей жидкости.

Применение автоматического регулятора уровня жидкого азота [3], основанного на использовании газового термометра с ртутным клапаном, может еще более повысить точность поддержания постоянства температуры без существенного усложнения конструкции.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, М., 1954.
2. А. И. Сарахов, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953.
3. M. Feld a. F. Klein, Rehovot, Israel, Journ. Sci. Instr., 31, 12, 1954.

ДИСКУССИЯ

КРИТИКА НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПОВ И ПОНЯТИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА*

А. В. Сторонкин

К числу основных принципов физико-химического анализа ныне принято относить принципы непрерывности и соответствия. Оба эти принципа были положены Н. С. Курнаковым ([1], стр. 41—44, 189, 190) в основу толкования физико-химических диаграмм. В. Я. Аносов и С. А. Погодин ([2], стр. 516) указывают, что «в основе современного физико-химического анализа лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия».

Согласно Н. С. Курнакову ([1], стр. 48) одним из основных понятий физико-химического анализа является понятие сингулярных точек, которое теснейшим образом связано с принципами непрерывности и соответствия. Понятие сингулярных точек диаграмм «состав — свойство» было введено в науку Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным в 1912 г. [3].

Настоящее сообщение посвящено критике принципов непрерывности и соответствия и понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм. Поскольку осуществление этой задачи невозможно без правильного толкования понятия фазы, первоначально будет рассмотрен вопрос о смешении понятий фазы переменного состава и раствора.

О СМЕШЕНИИ ПОНЯТИЙ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И РАСТВОРА

В литературе по физико-химическому анализу понятие фазы переменного состава обычно отождествляется с понятием раствора. Растворы нередко определяют как фазы переменного состава ([2], стр. 12). Принято считать, что понятие фазы «обнимает ...класс однородных тел переменного состава или растворов» ([1], стр. 11). Между тем понятия фазы переменного состава и раствора являются родственными, но не тождественными понятиями. Как будет показано ниже, отождествление понятий фазы переменного состава и раствора стало возможным благодаря использованию неточного определения понятия фазы, основанного на чисто внешнем признаке сосуществующих фаз. Обычно фазы определяются как однородные части гетерогенных систем, разобщенные поверхностями раздела. Такое определение фазы, во-первых, является недостаточным и, во-вторых, относится только к сосуществующим фазам. Понятие фазы в отличие от понятия раствора имеет не только химическую, но и термодинамическую сторону. Согласно Гиббсу ([4], стр. 143) фазы различаются между собой по составу и термодинамическому состоянию. Ван-дер-Ваальс на основе анализа условия сосуществования фаз сформулировал понятие фазы следующим образом: «фаза, состоящая из n компонентов, должна характеризоваться родом этих компонентов и соотношением, которое, во-первых, однозначно определяет, как зависят термодинамические потенциалы** и все другие термостатические величины телесного комплекса, принадлежащего к этой фазе, от температуры, давления и состава этого комплекса, и, во-вторых, обратно однозначно подчиняет соответствующие значения состава и всех остальных термостатических величин определенным значениям давления, температуры и n — 1 компонентов» ([5], стр. 160). Такого рода соотношение, выражающее закономерность построения фазы при условиях ее сосуществования с другой фазой, ван-дер-Ваальс назвал уравнением фазы. Согласно строгому определению понятия фазы, сосуществующей с другой фазой, модификации вещества, имеющие одинаковые термодинамические свойства, но различные другие физические свойства, образуют одну фазу (например, оптические антиподы, оптическая активность которых связана с кристаллической структурой).

Необходимо различать понятия частного и общего уравнений фаз. Под частным уравнением фазы следует подразумевать соотношение, устанавливающее связь между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы при условии ее со-

* Статья А. В. Сторонкина печатается в порядке обсуждения (*Ред.*).

** Т. е. химические потенциалы.

ществования с какой-то другой фазой. Вид частного уравнения данной фазы зависит только от природы рассматриваемой фазы, но и от того, с какой фазой она сосуствует. Число частных уравнений, отвечающих данной фазе, равно числу фаз, которыми данная фаза способна порознь сосуществовать. Частные уравнения фаз еют смысл только для сосуществующих фаз. Под общим уравнением фазы следует дразумевать соотношение, устанавливающее связь между термодинамическими свойзами и параметрами состояния фазы как при условиях, при которых из данной фане могут образоваться другие фазы, так и при условиях сосуществования данной зы с другими фазами. Общее уравнение фазы охватывает как стабильные, так и тастабильные состояния. В качестве общего уравнения фазы в дифференциальной оме может служить любое фундаментальное уравнение Гиббса, а в качестве общего авнения фазы в интегральной форме — любое из соотношений, устанавливающих конечном виде связь между характеристическими функциями и соответствующими раметрами состояния. Частные уравнения данной фазы вытекают из ее общего уравния, если последнее рассматривать совместно с условиями сосуществования расатриваемой фазы с другими фазами. В этом смысле частные уравнения фазы не явются независимыми. Они независимы лишь в том смысле, что отвечают различным ловиям сосуществования данной фазы с другими фазами.

Сосуществующие фазы имеют непременно различные частные уравнения, котое могут вытекать как из одного и того же общего уравнения фазы, так и из различх общих уравнений фаз. Так, в случае качественного различия в составе сосуцеующих фаз частные уравнения фаз вытекают из различных общих уравнений. Частэ же уравнения сосуществующих жидких фаз могут быть получены из одного и того общего уравнения фазы. Таким образом, подчинение различным частным уравненим фаз является основным (и притом внутренним) признаком того, что данные телесэ комплексы принадлежат к различным сосуществующим фазам. Значение частных авнений фаз в том, что они позволяют строго решить вопрос о принадлежности есных комплексов к соответствующим сосуществующим фазам и, следовательно, прос о числе сосуществующих фаз. Понятие частного уравнения фазы лежит в нове правила фаз.

При рассмотрении гетерогенных систем возможно говорить о числе сосуществуцих фаз и об общем числе фаз для всей концентрационной области сосуществования терогенной системы. Если вопрос о числе сосуществующих фаз решается на основе стных уравнений, то вопрос об общем числе фаз решается на основе общих уразий фаз. Фазы, не сосуществующие между собой и имеющие различные общие уравния, должны рассматриваться как различные фазы. Действительно, если такие зы при каких-то других условиях способны сосуществовать между собой, то они буг иметь при этом различные частные уравнения. Если же такие фазы ни при каких усвиях не могут сосуществовать между собой, но могут порознь сосуществовать с ной и той же новой фазой, то они будут иметь также различные частные уравнения зумеется, иные, чем в первом случае). Таким образом, фазы, имеющие различные цие уравнения, при сосуществовании между собой или с какой-то общей фазой, оявляют себя в фазовых процессах как различные фазы.

Подводя итог изложенному, можно сделать следующий вывод: фазы при всех зможных состояниях характеризуются родом компонентов и общими уравнениями з; фазы при условиях сосуществования с другими фазами характеризуются родом мпонентов и частными уравнениями фаз.

Очевидно, что фазы, составы которых качественно различны, имеют различные щие уравнения и являются различными фазами. Это справедливо как для сосуцевующих, так и для несосуществующих фаз. Сказанное следует из того общеизвестго положения, что качественно различным химическим составам отвечают различе зависимости физических и, в частности, термодинамических свойств от параметров стояния. При чисто количественных изменениях состава природа фазы не измеется. Качественные же изменения состава фазы, происходящие в результате обравания недиссоциирующих соединений, приводят к образованию новых фаз. Таким разом, в гетерогенной системе новые фазы могут появляться не только в результате зовых процессов, но и в результате химических реакций, протекающих внутри арых фаз.

Как известно, под растворами обычно понимают гомогенные молекулярные или омные смеси нескольких веществ. Принято считать, что при образовании в расоре недиссоциирующих определенных соединений имеют дело не с несколькими, а одним раствором, поскольку гомогенность последнего, как правило, при этом не нашается. Автор статьи придерживается этого общепринятого определения понятия линного раствора. Раствор, в котором не возникают недиссоциирующие соединения, жет образовать лишь одну фазу, поскольку в этом случае связь между его термонамическими свойствами и параметрами состояния для всей концентрационной облаи существования может быть охвачена одним соотношением. Раствор же, в котором зникают недиссоциирующие соединения, может образовать в зависимости от числа диссоциирующих соединений несколько фаз, имеющих качественно различные соавы и, следовательно, различные общие уравнения. Между тем в литературе по фико-химическому анализу принято считать, как само собой разумеющееся, что раство, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения, порождают

только одну фазу. Это ошибочное представление основывается на том факте, что при обр зовании в растворе недиссоциирующих соединений гомогенность раствора не нарушае ся. При этом забывается, что новые фазы могут образоваться из старых фаз не толь путем фазовых процессов, протекающих на границе раздела, но и путем химическ процессов, протекающих внутри старых фаз. Наличие поверхности раздела характе но для процесса образования новой фазы, способной сосуществовать со старой фазо В случае образования новой фазы, не способной благодаря химической реакции с существовать со старой фазой, не имеет смысла говорить о поверхности раздела.

Ошибочное представление о том, что раствор образует всегда одну фазу, являе ся следствием смешения понятий фазы и раствора. Неправильное определение ра творов, как фаз переменного состава, и нестрогое определение понятия фазы, учит вающее лишь внешний признак сосуществующих фаз — поверхность раздела, н избежно приводит к этому ошибочному представлению.

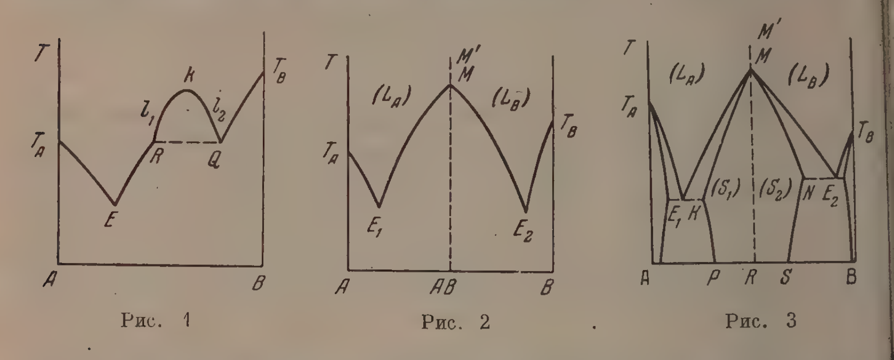


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

На основании изложенного возможно сформулировать понятие фазы. Поскольк существуют два вида состояния фаз — состояние фаз при любых условиях и состояни фаз при условии сосуществования с другими фазами, то целесообразно дать следующе определение понятие фазы:

а) Фазой при условиях, отличных от условий ее сосуществования с другими фа зами, называется индивидуальное вещество или раствор, термодинамические свой ства которого описываются одним общим уравнением фазы.

б) Фазой при условии ее сосуществования с одной или несколькими фазами на зывается индивидуальное вещество или раствор, термодинамические свойства которого описываются одним частным уравнением фазы.

Поскольку сосуществующие фазы обычно состоят из ряда телесных комплексов, то полезным является следующее определение фазы, данное в сущности ван-дер-Ваальсом ([5], стр. 161): фазой, сосуществующей с одной или несколькими фазами, называется совокупность телесных комплексов, имеющих одинаковый химический состав и описываемых одним и тем же частным уравнением фазы.

Для иллюстрации высказанных в настоящем разделе положений обратимся к диаграммам состояния, изображенным на рис. 1, 2 и 3.

На рис. 1 изображена диаграмма плавкости для двойных систем, компоненты которых в жидком состоянии обладают ограниченной растворимостью и не образуют твердых растворов. Кривые T_AE и $ERQT_B$ изображают зависимость температуры начала кристаллизации твердых фаз A и B из одной и той же жидкой фазы. Пусть уравнениями указанных кривых являются

$$T = f_A(x), \quad (1)$$

$$T = f_B(x), \quad (2)$$

где x — молярная доля компонента B. Кривые RK и QK отвечают двум соответст вующим жидким фазам l_1 и l_2. Запишем уравнения этих кривых следующим образом:

$$T = f_{l_1}(x), \quad (3)$$

$$T = f_{l_2}(x). \quad (4)$$

При постоянстве давления в качестве общего уравнения жидкой фазы может служить в частности, соотношение:

$$\zeta = F(T, x), \quad (5)$$

де ζ — термодинамический потенциал Гиббса. Оно позволяет установить связь между семи термодинамическими свойствами и параметрами состояния жидкой фазы. Общее равнение жидкой фазы (5) отвечает как области стабильных состояний, расположенной выше линии $T_A ERKQT_B$, так и области метастабильных состояний, расположенной ниже указанной линии. Совместное рассмотрение общего уравнения жидкой азы (5) с уравнениями (1)—(4) дает частные уравнения жидкой фазы. Так, совместное рассмотрение уравнения (5) с уравнением (1) дает частное уравнение жидкой фазы, осуществующей с твердой фазой A. Частные уравнения жидкой фазы являются равнениями пространственных ζ-кривых, принадлежащих одной и той же ζ-поверхности, уравнением которой является общее уравнение жидкой фазы (5). Из изложенного следует, что общие уравнения фаз отвечают областям диаграмм, изображающим се возможные состояния фаз. Частные же уравнения фаз отвечают кривым, изобра ающим лишь состояния сосуществующих фаз.

На рис. 2 изображена диаграмма плавкости для двойной системы, в расплаве оторой образуется недиссоциирующее определенное соединение AB.

Предполагается, что компоненты A и B и соединение AB не образуют твердых астворов. Кривые E_1M и E_2M отвечают процессам кристаллизации соединения AB з расплавов, имеющих качественно различные химические составы. Поэтому им олжны отвечать различные частные уравнения жидких фаз, вытекающие из различных общих уравнений фаз. Следовательно, в данном случае имеется не одна, как это ринято считать, а две жидкие фазы L_A состава $A + AB$ и L_B состава $B + AB$, табильным состояниям которых отвечают на диаграмме две области (L_A) и (L_B), азграниченные линией MM'. Частные уравнения жидкой фазы, отвечающие кривым иквидуса $T_A E_1$ и $E_1 M$, вытекают из общего уравнения фазы L_A, а частные уравнения жидкой фазы, отвечающие кривым ликвидуса ME_2 и $E_2 T_B$, вытекают из общего равнения жидкой фазы L_B. Жидкие фазы L_A и L_B не способны сосуществовать ежду собой, но способны раздельно сосуществовать с одной и той же твердой азой AB. Переход от фазы L_A к фазе L_B, и обратно, является не фазовым процессом, проходящим на поверхности раздела, а химическим процессом, протекающим в гомогенной среде и приводящим к прерывному изменению химического состава.

На рис. 3 изображена диаграмма плавкости системы, имеющей твердые фазы переменного состава.

Согласно вышеизложенному области $KPMR$ и $RMNS$ отвечают двум различным вердым фазам, образованным недиссоциирующим определенным соединением AB исходными веществами A и B. Указанным областям отвечают различные общие равнения, а кривым солидуса KM и MN отвечают различные частные уравнения фаз.

В литературе по физико-химическому анализу распространено ошибочное представление о том, что область, лежащая выше линии $T_A E_1 M E_2 T_B$ (рис. 3), отвечает одной идкой фазе, а область $PKMNS$ — одной твердой фазе. Однако допустимо говорить ишь о том, что указанные области отвечают соответственно жидкому и твердому растворам. Утверждение о том, что каждая из указанных областей отвечает одной фазе, еизбежно приводит к ошибочному выводу, что кривые E_1M и ME_2 (рис. 3) являются етвями одной и той же кривой ликвидуса, а кривые KM и MN — ветвями одной и той е кривой солидуса и что, следовательно, особая точка* M является сингулярной.

ОБ АБСОЛЮТИЗИРОВАНИИ ПРИНЦИПА НЕПРЕРЫВНОСТИ

Принцип непрерывности был сформулированным Н. С. Курнаковым следующим бразом ([1], стр. 189):

«при непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия) епрерывно изменяются и ее свойства; кривые, отражающие эти взаимоотношения, оже являются непрерывными».

Следует отметить, что Н. С. Курнаков ставил в связь принципы непрерывности соответствия физико-химического анализа с соответствующими геометрическими принципами. «...мы должны указать,— писал Н. С. Курнаков ([1], стр. 41)— на два обих принципа проективной геометрии — непрерывности и корреляции,— управляющих отношениями между составом и свойствами в химической диаграмме». Данную ыше формулировку принципа непрерывности Н. С. Курнаков рассматривал как результат применения общего геометрического принципа непрерывности к физико-химической диаграмме ([1], стр. 22, 42, 61).

* Под «особой точкой» (термин принадлежит Д.И. Менделееву, [10], стр. 119, 66, 182 и т. д.) здесь и ниже подразумевается точка диаграммы состав — свойство, оординаты которой равны численным значениям состава и свойства образующегося растворе недиссоциирующего соединения. Указанный термин не следует смешивать математическим термином «особая» или «сингулярная точка».

В работах Н. С. Курнакова ([1], стр. 68, 189) и его учеников принцип непрерывности рассматривается как принцип, которому должны удовлетворять все без исключения физико-химические диаграммы. «Построенная по экспериментальным данным диаграмма состояния — пишут В. Я. Аносов и С. А. Погодин ([2], стр. 207)— не должна противоречить правилу фаз и принципам непрерывности и соответствия. Наличие таких противоречий указывает либо на ошибки эксперимента..., либо на неправильную интерпретацию полученных опытных данных». Таким образом утверждается, что принцип непрерывности не имеет исключений и, следовательно, является общим принципом. Отметим, что это утверждение приводится в литературе бездоказательно.

Н. С. Курнаков распространил идею непрерывности на дискретные явления, связанные с образованием определенных соединений, состав которых подчиняется закону кратных отношений. «...именно принципу непрерывности — писал Н. С. Курнаков ([1], стр. 34)— отныне суждено защищать незыблемость закона постоянства состава и дать точную геометрическую характеристику разрывов при образовании определенных химических соединений». Физическое обоснование возможности применения принципа непрерывности к особым точкам диаграмм «состав — свойство», происхождение которых связано с образованием недиссоциирующих определенных соединений, Н. С. Курнаков видит в том, что при образовании соединения физическая однородность раствора не нарушается ([1], стр. 34, 104, 105, 142). Так, при рассмотрении особых точек, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, Н. С. Курнаков писал ([1], стр. 104): «Так как пересечение кривых происходит в точках, соответствующих полной однородности жидкого раствора, то по принципу непрерывности следует признать здесь непрерывный переход одной ветви в другую». На этом основании был сделан вывод, что особые точки, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, являются точками пересечения двух ветвей одной и той же непрерывной кривой, т. е. сингулярными точками [3].

В тесной связи с этими мыслями находится тезис Н. С. Курнакова о том, что изучение растворов и сплавов приводит к заключению, что «непрерывное изменение состава фаз нужно считать общим свойством вещества во всех его состояниях—газообразном, жидком и твердом» ([1], стр. 135). Отсюда, повидимому, следует, что возможно говорить о непрерывном изменении состава даже таких растворов, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения.

Таково толкование принципа непрерывности, принятое в современной литературе по физико-химическому анализу.

Рассмотрим теперь возражения, которые вызывает это толкование.

1. Физико-химический принцип непрерывности нельзя рассматривать как следствие геометрического принципа непрерывности. Это настолько очевидно, что не требует дальнейшего обсуждения.

2. Распространение принципа непрерывности на особые точки диаграмм «состав — свойство», отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, является незаконным. Вывод, о том, что указанные особые точки принадлежит двум ветвям одной и той же кривой, является неправильным и противоречит физико-химическому смыслу.

Вышесказанное вытекает из следующих соображений. Как уже указывалось выше, вывод относительно возможности распространения принципа непрерывности на особые точки физико-химических диаграмм, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, обосновывается тем, что при образовании соединений физическая однородность растворов не нарушается. Нетрудно заметить, что это обоснование* является несостоятельным.

Прежде всего следует отметить, что сохранение физической однородности растворов при образовании в них определенных соединений не является обязательным. Очевидно, вполне мыслимы такие случаи, когда образующееся недиссоциирующее определенное соединение практически нерастворимо в избытке одного из компонентов раствора. Но самое главное заключается в том, что сохранение физической однородности растворов не означает, что химическая природа растворов, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения, изменяется непрерывно при всех составах. Как известно, химический состав растворов и фаз характеризуется родом и числом частиц, их образующих. Если растворы различаются родом частиц, то их химические составы качественно различны. Здесь уместно напомнить известное положение Ф. Энгельса о том, что «все качественные различия в природе основываются либо на различном химическом составе, либо на различных количествах или формах движения (энергии), либо,— что имеет место почти всегда,— на том и другом» ([6], стр. 39). Растворы, имеющие качественно различные составы, характеризуются, строго говоря, различными зависимостями их свойств от состава.

Если, например, вещества A и B образуют при данных условиях недиссоциирующее соединение (рис. 2), то растворы $A + AB$ и $B + AB$ имеют качественно различ-

* Так называемое геометрическое обоснование понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм будет рассмотрено в связи с принципом соответствия в следующем разделе.

ные химические составы, несмотря на то, что они получены смешением одних и тех же веществ A и B. Совершенно очевидно, что при непрерывном добавлении компонента A к раствору $B + AB$ и компонента B к раствору $A + AB$ природа растворов будет изменяться непрерывно лишь до тех пор, пока количественное отношение компонентов A и B не станет равным стехиометрическому. При стехиометрическом отношении компонентов химическая природа растворов изменяется прерывно. Таким образом возможно говорить о непрерывном изменении природы растворов лишь для определенных концентрационных интервалов, границы которых определяются недиссоциирующими определенными соединениями. Особые точки на диаграммах состав — свойство, происхождение которых связано с образованием недиссоциирующих определенных соединений, отвечают качественным скачкам в природе растворов и образуют границы применимости принципа непрерывности.

Согласно изложенному, свойства растворов $A + AB$ и $B + AB$, где AB — недиссоциирующее соединение, строго говоря, различно зависят от состава. Это справедливо и для случая, когда вещества A и B по своей химической природе незначительно отличаются друг от друга. Поэтому особая точка, отвечающая недиссоциирующему соединению AB, принадлежит двум различным кривым. При этом под различными кривыми понимаются кривые, изображающие различные зависимости данного свойства от состава. Положение о том, что особая точка, отвечающая недиссоциирующему определенному соединению AB, принадлежит двум ветвям одной и той же непрерывной кривой, неправильно потому, что оно предполагает существование для различных по химической природе растворов $A + AB$ и $B + AB$ одинаковой зависимости их свойств от состава. Распространение идеи непрерывности на особые точки физико-химических диаграмм по существу сводится к отрицанию существования скачка в характере изменения свойств при переходе от одного раствора к другому, приготовленному из тех же исходных веществ, но имеющему иную химическую природу, к отрицанию различия во влиянии исходных компонентов на состояния образующихся в растворах определенных соединений.

3. Согласно изложенному физико-химический принцип непрерывности является не общим, а частным принципом. Утверждение о том, что физико-химические диаграммы не могут противоречить принципу непрерывности, является неправильным и основано на абсолютизировании принципа непрерывности. Как было показано, особые точки физико-химических диаграмм, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, образуют границы применимости принципа непрерывности. Абсолютизирование принципа непрерывности приводит к чисто количественной трактовке физико-химических процессов, к отрицанию качественных скачков в зависимостях свойств растворов от параметров состояния в тех случаях, когда в растворах образуются недиссоциирующие определенные соединения *.

Как будет показано ниже, изложенная здесь точка зрения на особые точки физико-химических диаграмм полностью согласуется со взглядами Д. И. Менделеева на природу «разрывов сплошности» в растворах [10].

О ПРИНЦИПЕ СООТВЕТСТВИЯ

Принцип соответствия формулируется следующим образом ([2], стр. 517): «каждому комплексу фаз, находящихся в системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ». При условии правильного толкования понятия фазы эта общая формулировка принципа соответствия является безусловно правильной. Принцип соответствия по существу выражает ту мысль, что изображение должно соответствовать изображаемому. Он, следовательно, не выражает какого-то объективного свойства физико-химических систем. В этом его отличие от принципа непрерывности. Таким образом принцип соответствия является чисто геометрическим принципом, служащим для чтения физико-химических диаграмм.

Для практического анализа диаграмм плавкости принцип соответствия применяется в следующей частной формулировке: «...число кривых, из которых состоит диаграмма ликвидуса, равно числу твердых фаз, кристаллизующихся из жидкости, т. е. на диаграмме состояния каждой твердой фазе отвечает своя кривая температур начала кристаллизации» ([2], стр. 349). В такой частной формулировке принцип соответствия используется Н. С. Курнаковым ([1], стр. 44—46, 89, 91, 139) и В. Я. Аносовым и С. А. Погодиным ([2], стр. 518—520) с целью геометрического обоснования понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм **. При этом утвер-

---

* Ниже будет показано, что качественные скачки в составе растворов, а следовательно, и в зависимостях их свойств от параметров состояния, возможны и при образовании в растворах незначительно диссоциирующих соединений. В этом случае скачок будет не прерывным, как это имеет место при образовании недиссоциирующих определенных соединений, а постепенным.

** См. также [7], стр. 372—374; [8], стр. 77—79 и [9], стр. 60.

ждается, что «высказанное положение имеет общий характер и вытекает из принципа соответствия» ([2], стр. 349) и что оно «следует из чисто геометрических соображений» ([2], стр. 396). Однако можно показать, что это положение не вытекает из принципа соответствия и что оно является не геометрическим, а физическим правилом, не применимым к гетерогенным системам, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения.

Легко заметить, что истолкование частной формулировки принципа соответствия зависит от того, какой смысл вкладывать в понятия фазы и кривой ликвидуса. Понятие фазы было обсуждено ранее. Поэтому остается рассмотреть понятие кривой ликвидуса, непосредственно связанное с понятием фазы.

Обычно кривые ликвидуса кратко определяют как кривые температур начала кристаллизации. Однако это определение кривых ликвидуса является неполным, поскольку оно ничего не говорит о границах кривых, т. е. о том, где они начинаются и где заканчиваются. Между тем последнее необходимо знать, чтобы разобраться в смысле частной фурмулировки принципа соответствия. Ранее было показано, что каждой кривой ликвидуса отвечает свое частное уравнение фазы. Поэтому концы кривой ликвидуса определяются границами применимости соответствующего частного уравнения фазы. Следовательно, под кривыми ликвидуса следует понимать ветви диаграммы температур начала кристаллизации, которым отвечают различные частные уравнения фаз. Различие частных уравнений фаз, отвечающих различным кривым ликвидуса, может быть двоякого рода. Так, кривым ликвидуса $T_A E_1$ и $E_1 M$ (рис. 2) отвечают различные частные уравнения, вытекающие из одного и того же общего уравнения жидкой фазы L_A, в то время как кривым ликвидуса $E_1 M$ и ME_2 отвечают различные частные уравнения, вытекающие из различных общих уравнений фаз L_A и L_B. Это связано с тем, что кривые ликвидуса $T_A E_1$ и $E_1 M$ отвечают одной и той же жидкой фазе L_A, но различным твердым фазам A и AB, а кривые ликвидуса $E_1 M$ и ME_2 — одной и той же твердой фазе AB, но различным жидким фазам L_A и L_B.

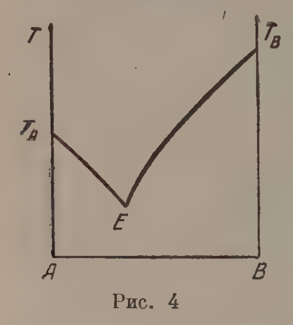


Рис. 4

Согласно точному определению понятия кривой ликвидуса частная формулировка принципа соответствия, утверждающая что твердой фазе отвечает всегда одна кривая ликвидуса, тождественна следующему правилу: в любой системе каждая твердая фаза может выкристаллизовываться лишь из одной жидкой фазы. Совершенно очевидно, что это правило является физическим, а не геометрическим правилом, и что оно, следовательно, не может вытекать из геометрического принципа соответствия. Вопрос о том, сколько жидких фаз в рассматриваемой системе может порознь сосуществовать с данной твердой фазой, не может быть решен при помощи геометрического принципа. Ответ на этот вопрос может дать только опыт.

Из изложенного следует, что так называемая частная формулировка принципа соответствия имеет мало общего с общей формулировкой указанного принципа. Она содержит не геометрическое, а физическое положение, которое, вообще говоря, является неправильным. На диаграмме, изображенной на рис. 2, согласно строгому определению понятия кривой ликвидуса твердой фазе AB отвечает не одна, а две кривые ликвидуса $E_1 M$ и ME_2.

В. Я. Аносов и С. А. Погодин следующим образом обосновывают переход от общей формулировки принципа соответствия к частной ([2], стр. 518): «Надо заметить, что иногда соответствие на диаграммах толкуется несколько иначе, чем это было только что указано. Говорят, например, что на фиг. 192 (см. рис. 4 — *А. С.*) ветвь $T_A E$ отвечает фазе A, а ветвь $T_B E$ — фазе B. Поводом к такого рода высказываниям может служить положение: если два предмета соответствуют третьему, то они соответствуют друг другу. Так как, во-первых, ветвь $T_A E$ диаграммы фиг. 192 соответствует жидкости, насыщенной компонентом A, и, во-вторых, этой же жидкости соответствует твердая фаза A, то, конечно, кривая и твердая фаза соответствуют друг другу. Мы тоже для краткости будем прибегать к такого рода выражениям».

Эти рассуждения не вызывают возражений. Однако из них вытекает только соответствие твердых фаз кривым ликвидуса, но не вытекает единственность этого соответствия. Между тем указанные авторы после приведенных рассуждений, не прибегая к каким-либо дополнительным обоснованиям, считают возможным использовать для геометрического обоснования понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм частную формулировку принципа соответствия. Ошибочность частной формулировки принципа соответствия заключается в том, что она утверждает единственность соответствия.

В литературе по физико-химическому анализу ошибочная формулировка принципа соответствия используется для обоснования понятия сингулярных точек диаграмм систем, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения ([1], стр. 44—47, 91, 139; [2], стр. 396, 518—520). Так, Н. С. Курнаков, анализируя

диаграмму, изображенную на рис. 2, пишет ([1], стр. 91): «Таким образом здесь одной и той же твердой фазе соединения AB принадлежат две ветви вместо одной, требуемой принципом соответствия (корреляции). Это противоречие вполне устраняется, если допустить, что обе ветви E_1M и ME_2 принадлежат одной и той же кривой и могут быть непрерывным путем переведены друг в друга». Аналогичные рассуждения встречаются в монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина ([2], стр. 396): «Таким образом, здесь одной твердой фазе — химическому соединению — как будто отвечают две различные кривые E_1M и ME_2 вместо одной, требуемой принципом соответствия. Это кажущееся противоречие вполне устраняется, если допустить, по Н. С. Курнакову, что ветви E_1M и ME_2 принадлежат одной и той же кривой и могут быть непрерывным путем переведены одна в другую... такое допущение следует из чисто геометрических соображений...»

Против выводов, содержащихся в приведенных цитатах, можно сделать следующие возражения.

1. Вывод о том, что особые точки физико-химических диаграмм являются сингулярными точками, вытекает, как это было показано, не из геометрических соображений, а из неправильного физического положения, содержащегося в так называемой частной формулировке принципа соответствия. Понятие сингулярных точек физико-химических диаграмм, являющееся физико-химическим понятием, принципиально невозможно вывести из геометрических соображений.

2. Противоречие некоторых физико-химических диаграмм так называемой частной формулировке принципа соответствия не требует введения понятия сингулярных точек. Оно указывает лишь на то, что так называемая частная формулировка принципа соответствия не применима к диаграммам систем, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения.

Таким образом так называемое геометрическое обоснование понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм является ошибочным. Толкование особых точек, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, как точек пересечения двух ветвей одной и той же кривой, не вытекает из требований геометрии. Более того, оно не может вытекать из требований геометрии.

О ТОЛКОВАНИИ ОСОБЫХ ТОЧЕК ДИАГРАММ «СОСТАВ—СВОЙСТВО», ОТВЕЧАЮЩИХ НЕДИССОЦИИРУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Существуют два толкования особых точек физико-химических диаграмм Одно из них принадлежит Д. И. Менделееву [10], другое — Н. С. Курнакову и С. Ф. Жемчужному [3]. Автор настоящего сообщения совместно с Р. Б. Добротиным [11] отметил, что менделеевское толкование особых точек, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, принципиально отличается от толкования, которое предложено Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным и ныне общепринято.

Рассмотрим первоначально толкование особых точек физико-химических диаграмм, данное Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным. Согласно этому толкованию особые точки, отвечающие образованию недиссоциирующих соединений, являются сингулярными точками. Н. С. Курнаков определяет понятие сингулярных точек физико-химических диаграмм следующим образом ([1], стр. 48): «Сингулярная точка определяется пересечением в вещественном или мнимом узле, отдельных ветвей диаграммы, принадлежащих к одной и той же непрерывной кривой. Двумя существенными признаками, совокупность которых определяет логическое содержание этого основного физико-химического понятия, являются : 1) наличие точки пересечения отдельных ветвей, 2) принадлежность этих ветвей к одной непрерывной кривой, выражающей свойства фазы».

На основании соображений, изложенных в предшествующих разделах, можно сделать следующие выводы относительно понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм.

Во-первых, понятие сингулярных точек физико-химических диаграмм вытекает из ошибочного физического обоснования, не учитывающего прерывного изменения химического состава растворов, в которых образуются недиссоциирующие соединения, и неправильного толкования геометрического принципа соответствия, сводящегося к подмене последнего физическим правилом, не справедливым для систем, в которых образуются недиссоциирующие соединения. Введение понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм в конечном итоге основано на незаконном распространении принципа непрерывности на особые точки, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям.

Во-вторых, само понятие сингулярных точек физико-химических диаграмм является неправильным, поскольку оно приводит к отрицанию существования скачка в характере изменения свойств при переходе от одной фазы к другой, имеющей иную химическую природу. Особые точки, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, не являются сингулярными точками.

Правильный подход к пониманию особых точек диаграмм «состав — свойство», отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, был дан Д. И. Менделеевым в 1887 г. [10]. Заслугу Д. И. Менделеева по обсуждаемому вопросу принято

видеть в том, что он открыл на диаграммах «удельный вес — состав» особые точки, отвечающие образованию определенных соединений в растворах. Однако заслуга Д. И. Менделеева заключается не только в открытии указанных точек, но и в том, что им впервые было дано правильное их объяснение [10]. Согласно Д. И. Менделееву особые точки являются признаками образования в растворах соединений, составы которых подчинены закону кратных отношений. Д. И. Менделеев указал, что открытые им особые точки выступают «с ясностью лишь тогда, когда происходит наиболее индивидуализированное, в химическом смысле, соединение», и что «такие соединения при растворах встречаются редко» ([10], стр. 204). Причину последнего Д. И. Менделеев видел в диссоциационных явлениях. «...в диссоциации определенных соединений,— писал Д. И. Менделеев ([12], стр. 380),— также видна непрерывная постепенность ...» Причину появления «разрывов сплошности» в растворах Д. И. Менделеев объяснял следующим образом ([10], стр. 210): «Если же частицы, раствор дающие, например, SO_3 и H_2O, способны давать много разных соединений, тогда сложность явлений растворения станет совершенно понятной и будет ясно, что напрасно искать простоты, проходящей через всю шкалу растворения. Между данными пределами свойства раствора могут выражаться весьма простой функцией от процентного содержания, но так как в других пределах будет функция иной, потому что преобладающие внутри раствора процессы и частицы будут иными (выделено мною—*А. С.*), то напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого... Растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся».

В основе менделеевского понимания особых точек лежат следующие положения:

1. Особые точки являются признаками образования в растворах прочных определенных соединений, составы которых подчинены закону кратных отношений.

2. Образующиеся в растворах недиссоциирующие определенные соединения разбивают область составов растворов на интервалы, которым отвечают различные «преобладающие внутри растворов процессы и частицы».

3. Кривые свойств растворов являются сложными кривыми в том смысле, что они состоят из разграниченных особыми точками участков, отвечающих различным «преобладающим внутри растворов процессам и частицам».

Таким образом Д. И. Менделеев рассматривает особые точки как общие точки различных кривых, т. е. таких кривых, которые изображают различные зависимости свойства от состава раствора. Согласно Д. И. Менделееву, в особых точках имеет место переход от одного вида зависимости свойства от состава к другому. Толкование особых точек, данное Д. И. Менделеевым для случая диаграмм «удельный вес — состав», несомненно имеет общий характер и может быть распространено на диаграммы других свойств.

Высказанные в предшествующих разделах критические положения, касающиеся понятия фазы и принципов непрерывности и соответствия, находятся в согласии с толкованием особых точек, данным Д. И. Менделеевым. Согласно изложенному особые точки диаграмм «состав — свойство» являются точками прекращения различных кривых, изображающих различные зависимости свойств растворов от состава. В случае диаграмм плавкости особые точки являются точками прекращения различных кривых ликвидуса и различных кривых солидуса, которым отвечают различные общие уравнения фаз. Эвтектические точки, в отличие от особых точек диаграммы ликвидуса, являются точками пересечения различных кривых ликвидуса, которым отвечает одно и то же общее уравнение фазы.

В предшествующих разделах при обсуждении понятий фазы и особых точек, принципов непрерывности и соответствия предполагалось, что образующиеся в растворах определенные соединения совершенно не диссоциируют. Между тем типичным для растворов является образование в них соединений, способных в той или иной степени диссоциировать. Недиссоциирующие соединения составляют, несомненно, предельный тип соединений, образующихся в растворах *. Поэтому необходимо ранее высказанные положения кратко обсудить в связи с явлением диссоциации образующихся в растворах определенных соединений. Поскольку процессы диссоциации протекают непрерывно, они сглаживают скачки в химическом составе и природе систем и нередко уничтожают их совсем.

На рис. 5 изображена диаграмма плавкости для систем, в расплаве которых образуются частично диссоциирующие определенные соединения.

Точка M — дистектическая точка, через которую можно провести к кривой ликвидуса лишь одну касательную. Несомненно, что многие точки максимумов диаграмм плавкости, принимаемые в результате погрешностей эксперимента за особые точки (рис. 2 и 3), в действительности являются дистектическими точками (рис. 5). Аналогичное имеет место и для иных диаграмм «состав — свойство».

* Это обстоятельство также указывает на то, что нет никакой необходимости толковать особые точки как точки, принадлежащие двум ветвям одной и той же кривой.

Ветвь диаграммы ликвидуса E_1ME_2 (рис. 5), отвечающая твердой фазе AB, не имеет изломов. Однако это не означает, что указанную ветвь диаграммы плавкости всегда можно рассматривать как одну кривую ликвидуса. Действительно, если степень диссоциации соединения в расплаве достаточно мала, то кривая E_1ME_2 является сложной кривой, состоящей из трех частей E_1K', $K'N'$ и $N'E_2$. Точки K' и N' отвечают настолько малым концентрациям соответственно веществ B и A, что уже не имеет смысла говорить об их равновесном распределении в расплаве. Положение этих точек является в известной степени неопределенным, поскольку нет резкой границы между областями применимости и неприменимости второго начала термодинамики. Точки P' и S' отвечают экспериментальным границам. Их положение зависит от точности экспериментальной методики. При совпадении этих точек друг с другом на экспериментальной диаграмме существует особая точка, отвечающая практически недиссоциирующему соединению.

Участки E_1K' и $N'E_2$ являются различными кривыми ликвидуса, которым отвечают различные жидкие фазы L_A (состава $A + AB$) и L_B (состава $B + AB$) и, следовательно, различные общие уравнения фаз. Кривые ликвидуса E_1K' и $N'E_2$ отвечают различным зависимостям температуры начала кристаллизации соединения AB от состава. Участок $K'N'$ отвечает области составов расплава, при которых благодаря химической реакции осуществляется непрерывный переход от одной зависимости к другой, от одной жидкой фазы к другой. При исчезающе малой степени диссоциации соединения участок $K'N'$ вырождается в особую точку, отвечающую совершенно недиссоциирующему соединению. Как уже ранее указывалось, в этом случае переход от одной жидкой фазы к другой (от L_A к L_B, и наоборот) совершается прерывно. При достаточно большой степени диссоциации участок $K'N'$ может распространиться на всю область составов. В этом случае расплав будет образовывать одну фазу состава $A+B+AB$.

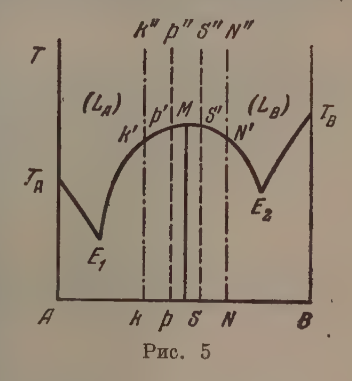


Рис. 5

Если в растворе возникают определенные соединения, то в зависимости от условий он может образовывать несколько различных жидких фаз. Так, если соединение AB при плавлении не диссоциирует, то раствор при температурах, близких к температуре кристаллизации, будет образовывать две жидкие фазы $A + AB$ и $B + AB$. При достаточно высоких температурах и давлениях этот же раствор (например, в равновесии с паром) будет порождать вследствие значительной диссоциации соединения AB лишь одну жидкую фазу $A + B + AB$. Переход от одного случая к другому носит постепенный характер. Таким образом число фаз, образуемых данным раствором, подобно числу содержащихся в системе компонентов, вообще говоря, зависит от условий.

В заключение отметим, что, поскольку толкование особых точек, принадлежащих двум ветвям одной и той же кривой, является неправильным, необходимо в связи с этим пересмотреть некоторые термины и определения некоторых понятий физико-химического анализа. В частности, это касается понятия определенного соединения.

Вышеизложенное можно резюмировать следующим образом:

1. Понятия раствора и фазы являются родственными, но не тождественными. Понятие фазы, в отличие от понятия раствора имеет не только химическую, но и термодинамическую сторону. Фазы при всех возможных состояниях характеризуются родом компонентов и общими уравнениями фаз. Фазы при условиях сосуществования с другими фазами характеризуются родом компонентов и частными уравнениями фаз.

2. Распространение принципа непрерывности на особые точки физико-химических диаграмм, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, неправильно.

3. Частная фурмулировка принципа соответствия, гласящая, что каждой твердой фазе отвечает одна кривая ликвидуса, является, вообще говоря, неправильной.

4. Толкование особых точек диаграмм состав — свойство как точек, принадлежащих двум ветвям одной и той же кривой, является ошибочным. Существующее в литературе доказательство того, что особые точки являются сингулярными точками, является неправильным.

5. Особые точки диаграмм «состав — свойство», отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, являются точками прекращения различных кривых, изображающих качественно различные зависимости свойств от состава. Это определение особых точек, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, находится в согласии с толкованием особых точек, данным Д. И. Менделеевым.

6. В связи с ошибочностью понятия сингулярных точек необходим пересмотр некоторых терминов и определений некоторых понятий физико-химического анализа.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
2. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР М.— Л., 1940.
2. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947.
3. Н. С. Курнаков, и С. Ф. Жемчужный, ЖРФХО, 44, 1964, 1912.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, ГИТТЛ, М.— Л., 1950.
5. И. Д. ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. 1, Москва, 1936.
6. Ф. Энгельс, Диалектика природы, Гос. изд-во полит. лит-ры, 1952.
7. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ОНТИ, М., 1938.
8. В. П. Древинг, Правило фаз, Изд-во Моск. ун-та, 1954.
9. Д. А. Петров, Тройные системы, Изд-во АН СССР, М., 1953.
10. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, Избранные сочинения, т. III, ОНТИ, 1934.
11. А. В. Сторонкин и Р. Б. Добротин, Вестн. Ленингр. ун-та, 2, 157, 1955.
12. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1, Гостехиздат, 1947.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ХАРАКТЕРЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ У ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ

В. Ю. Урбах

Известно, что при низких температурах в температурном ходе теплоемкости NH_4Cl, NH_4Br и NH_4J наблюдаются аномалии («λ-кривые»). Процессы, происходящие при этом, принято относить к фазовым переходам второго рода на том основании, что не наблюдается поглощения или выделения «скрытой» теплоты. В этом случае, очевидно, должно быть справедливо уравнение Эренфеста

$$dT_0 / dp_0 = T_0 (\delta\varkappa / \delta C),$$

где $\varkappa$ — объемный коэффициент теплового расширения.

Мы хотим показать, что для этих переходов более правильным является уравнение Клапейрона—Клаузиуса

$$dT_0 / dp_0 = T_0 (\delta V / \delta Q),$$

описывающее фазовые переходы первого рода. При этом мы используем данные ряда старых экспериментальных работ, прежде всего результаты произведенных С. А. Злуницыным [1] тщательных измерений температурного хода теплоемкости этих веществ (причем, что особенно важно, при разных давлениях). Данные для NH_4Cl можно свести в следующую табл. 1. В последних двух столбцах представлены экстраполированные значения теплоемкости фаз — устойчивой при $T < T_0$ («упорядоченной») и устойчивой при $T > T_0$ («неупорядоченной»).

Таблица 1

p_0 в кг/см²	°C	$C_p^{макс}$ в кал/град. моль	$C_p^у$	$C_p^н$
0	—30,75	1565,5	44	20
310	—27,96	1304,8	57	21
450	—26,63	1153,8	54	18
837	—23,06	853,2	43	22
1120	—20,52	466,7	58	24
1425	—17,52	209,0	48	23

Таблица 2

dT_0/dp_0	NH_4Cl $p_0 = 0$ − 31°C	NH_4Br p_0=1700 кг/см² −72°C
По наклону прямой графика p, T	$0,92 \cdot 10^{-2}$	$-1,95 \cdot 10^{-2}$
По уравнению Клапейрона—Клаузиуса	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$-2,19 \cdot 10^{-2}$

Точки на p,T-диаграмме, соответствующие данным первых двух столбцов табл. 1, хорошо ложатся на одну прямую; то же самое получается для NH_4Br. Следовательно, температура перехода смещается при увеличении давления по линейному закону (в пределах рассматриваемого интервала), и величина dT_0/dp_0 есть наклон соответствующей прямой (полученные значения приведены в первой строке табл. 2).

Теперь найдем правую часть уравнения. Тепловой эффект перехода при $p=0$ для NH_4Cl, вычисленный как площадь между фактической и экстраполированной линиями C_p в области аномалии, оказывается равным $\delta Q \approx 2{,}2$ кал/г. Используя данные работы [2]* для изменения объема при переходе у NH_4Cl при $p=0$ (рис. 1) и полагая $\delta V = \delta l_{\parallel} + 2\delta l_{\perp}$, получаем $\delta V \approx 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ г$^{-1}$. Для NH_4Br имеются измерения δV, произведенные при $-72°$C Бриджменом [3] (рис. 2). По этим данным $\delta V = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ г$^{-1}$, причем переход происходит при $p=1700$ кг/см^2 (заметим, что точка $p=1700$ кг/см^2, при $-72°$ C хорошо ложится на упомянутую прямую на p,T-диаграмме). Калориметрических измерений для перехода при $p=1700$ кг/см^2 и при $-72°$ C нет, но можно получить теплоту перехода, экстраполируя результаты, полученные на основании измерений С. А. Злуницына для других давлений; тогда получается $\delta Q \approx 0{,}72$ кал/г.

Вычисляя теперь $T_0(\delta V/\delta Q)$ по уравнению Клапейрона—Клаузиуса, получаем значения, приведенные во второй строке табл. 2.

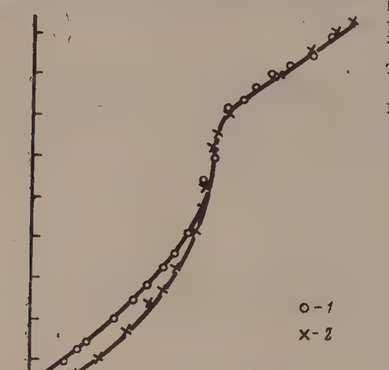


Рис. 1. Точки *1* — в направлении $\perp$; точки *2* — в направлении $\parallel$

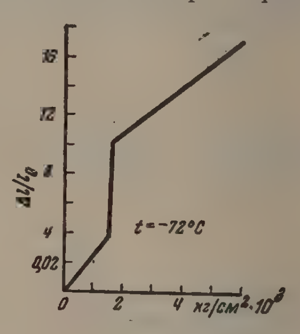


Рис. 2.

Совпадение надо считать удовлетворительным, учитывая, что поскольку в нашем распоряжении не было результатов прямых измерений изменения энтальпии NH_4Cl и NH_4Br при переходе, величины теплот превращений пришлось вычислять окольным путем, что неизбежно должно было внести дополнительные ошибки.

Если же теперь воспользоваться уравнением Эренфеста, то мы для NH_4Cl (при $p=0$) получим $dT_0/dp_0 = 0{,}16 \cdot 10^{-2}$ град./кг/см^2, причем в качестве $\delta\varkappa$ и δC взяты разности экстраполированных значений $\varkappa$ и C (что представляется нам более правильным); если же считать (как это обычно принято), что $\delta C = \delta C^{у}_{макс} - C^{н}$ (и аналогично для $\delta\varkappa$), то получится $dT_0/dp_0 = 0{,}02 \cdot 10^{-2}$, т. е. значение, еще более далекое от экспериментального.

Подтверждением того, что превращения галогенидов аммония являются фазовыми переходами первого рода, может служить то обстоятельство, что при этих превращениях можно со всей определенностью установить факт изменения кристаллической решетки.

Действительно, выше точки превращения тепловое расширение NH_4Cl как вдоль, так и поперек выделенного направления одинаково, что находится в согласии с принятым представлением, что при комнатной температуре NH_4Cl имеет кубическую решетку. При фазовом переходе длины осей меняются на разную величину и в дальнейшем имеют несколько различный температурный ход (рис. 1); это указывает на то, что ниже точки превращения решетка уже не является кубической. Об изменении кристаллической структуры NH_4Cl при фазовом переходе свидетельствуют также результаты исследования температурного хода диэлектрической постоянной [4]: все

---

* Там же приведены результаты измерений для бромистого аммония и для фосфата аммония. К сожалению, данные, относящиеся к NH_4Br, не могут быть здесь использованы, ибо они охватывают слишком малую температурную область, что не позволяет произвести экстраполяцию.

обследованные образцы имели в точке превращения резкий скачок диэлектрической постоянной. Как указывают авторы, эти «скачки диэлектрической постоянной могут быть объяснены только резким изменением плотности упаковки ионов в результате изменения решетки кристалла».

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова Москва

Поступила 31. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Злуницын, ЖЭТФ, 8, 724, 1938.
2. F. Simon u. R. Bergmann, Zs. f. phys. Chem., 8, 255, 1930.
3. P. W. Bridgman, Phys. Rev., 38, 132, 1931.
4. Р. Д. Шульвас-Сорокина и В. Г. Евдокимов, ЖЭТФ, 9, 475, 1939.

ОБ АДСОРБЦИИ СЕЛЕНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Д. М. Чижиков, О. В. Альтшулер и Г. Н. Звиададзе

В литературе имеется ряд работ по адсорбции паров серы на активных углях [1—3], в которых отмечается сложность механизма взаимодействия серы и углерода. Данных же по адсорбции селена на углях в литературе не имеется.

Поскольку металлургическая сера содержит небольшую примесь селена, представлялось интересным исследовать поведение этого элемента при адсорбции паров серы. Сплавы серы и селена различного состава готовились путем растворения селена в жидкой сере, содержащей 0,004% Se. В связи с тем, что количественное определение селена в сере обычными химическими методами, особенно при малых его содержаниях, связано с большими трудностями, в работе был применен радиоизотоп селена

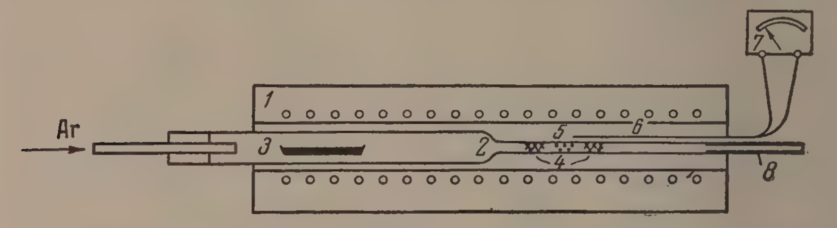


Рис. 1. *1*— печь; *2*— кварцевая трубка; *3*— лодочка со сплавом; *4* — стеклянная вата; *5*— адсорбент; *6* — хромель-алюмелевая термопара; *7*— милливольтметр; *8*—конденсат

(Se^{75}), полученный по реакции: Se—*n*—γ. Se^{75}-γ-излучатель с энергией 0,55 MeV и периодом полураспада 127 дней. Радиоселен вводился в сплавы в процессе их приготовления. Удельная активность приготовленных сплавов составляла не менее 30 000 имп./г. мин., что обеспечивало достаточную точность измерения. Равномерность распределения селена в сплаве контролировалась измерением активности отдельных проб, отобранных с разных участков сплава.

В качестве адсорбента применялись активированные угли марок «АГ» и «КАД». Количество селена, адсорбированное углем, определялось непосредственным измерением активности навески его, помещенной в точно фиксированном положении под горизонтально расположенным γ-счетчиком АММ-4.

Эта активность, составлявшая 1000—3000 имп./мин., сравнивалась с активностью навески исходного сплава, измеренной в тех же геометрических условиях. (Энергия излучения Se^{75} достаточно велика, чтобы можно было пренебречь различием самопоглощения в активированном угле и сплаве.)

Адсорбция проводилась в токе паро-газовой смеси; схема применявшейся для изучения адсорбции установки показана на рис. 1.

В горизонтальную трубчатую печь, нагретую до заданной температуры, помещалась кварцевая трубка, в которой находились лодочка со сплавом и навеска адсорбента. Последняя фиксировалась в определенном месте при помощи двух тампонов из стеклянной ваты. Через трубку с определенной скоростью пропускался ток аргона. Пары серы и селена, увлекаемые аргоном при прохождении его над поверхностью расплава, поступали на адсорбент. Во всех опытах навеска последнего не превышала 0,2 г. При этих условиях концентрация серы и селена в струе практически не изменялась в результате их адсорбции, и за равновесную концентрацию можно было принять исходную концентрацию серы и селена в паро-газовой смеси. Пройдя через адсорбент, пары конденсировались на холодной части трубки.

Прямое определение адсорбированного количества селена обеспечивало большую точность, чем анализ конденсата. Попутно, по привесу угля определялось количество адсорбированной серы. Адсорбент каждый раз доводился до насыщения, т. е. до постоянного веса и активности.

В работе исследовалась зависимость адсорбции от температуры и концентрации селена в сплаве, а также обратимость адсорбции. В табл. 1 приведены опытные данные

Таблица 1

Адсорбция селена на активных углях в зависимости от температуры

Температура °С	Количество адсорбированного селена в мг/г адсорбента	Условия адсорбции
250	0,54	Уголь «АГ»
320	0,47	Концентрация серы в парах
360	0,37	200 мг/л
420	0,34	Уголь «АГ». Концентрация се-
470	0,14	ры в парах 250 мг/л
290	0,39	Уголь «КАД». Концентрация
330	0,22	серы в парах не определялась

ю влиянию температуры на количество селена, адсорбированное на углях при содержании селена в исходном сплаве, равном 0,048%. Как видно, с повышением температуры наблюдается резкое ухудшение адсорбции селена на угле.

Изучение влияния содержания селена в исходном сплаве в пределах от 0,016 о 5% показало, что количество адсорбированного селена находится в прямой зависимости от его концентрации в сплаве и, соответственно, в газовой фазе (табл. 2).

Во всех случаях соотношение между селеом и серой на адсорбенте в 2,5—3 раза ревышает их соотношение в сплаве и в —6 раз в паро-газовой фазе.

Десорбция селена и серы проводилась в инамических условиях в токе аргона при различных температурах. Аргон пропускался до ех пор, пока активность и вес адсорбента е достигали постоянного значения. На рис. 2 оказано падение веса (десорбция серы) и активности (десорбция селена) навески «АГ», асыщенной при испарении сплавов серы 0,048% Se, в зависимости от температуры. Вес и активность после адсорбции прията за 100%.

Как видно из приведенных кривых, десорбция серы протекает более полно и при олее низких температурах, чем десорбция елена. При 400° удаляется не менее 95—8% S и всего 28% Se. Около половины селена вязано с углем настолько прочно, что не десорбируются даже при 1000°. Если навеска одвергается не постепенному нагреву, а вводится в печь, заранее нагретую о 650—900°, десорбция селена проходит более полно (табл. 3).

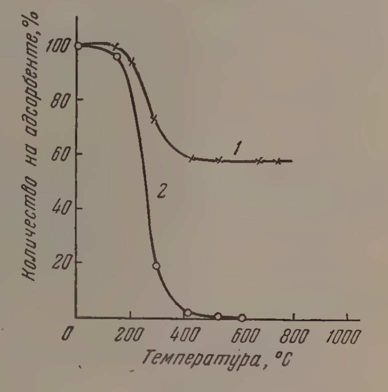


Рис. 2

Остающиеся на адсорбенте 15—20% Se не удаляются также при нагреве в акууме и действии различных растворителей: сернистого натрия, пиридина, серной азотной кислоты и щелочей.

Таблица 2

Влияние концентрации селена в исходном сплаве на адсорбцию его паров на угле

Содержание селена в сплаве, %	Адсорбировано мг Se/г адсорбента	Условия адсорбции
0,016	0,086	Температура 310°
0,048	0,37	Адсорбент «КАД»
0,16	0,88	Концентрация серы в парах 200 мг/л
0,95	7,96	
5,0	46,0	
Чистый селен	1000	Температура 400°, адсорбент «АГ»

Таблица 3

Зависимость десорбции селена от температуры

Температура десорбции, °С	Десорбировано селена, %	Адсорбент	Условия адсорбции
650	81	«АГ»	Температура 320°, содержание селена в сплаве 0,048%
650	80		
700	85		
600	82		
900	83	«КАД»	Температура 320°, содержание селена в сплаве 0,95%
900	86	«КАД»	Температура 320°, содержание селена в сплаве 0,95%
900	90	«АГ»	Температура 410°, содержание селена в сплаве 7,7%
800	83	«АГ»	Температура 380°, чистый селен

Доля необратимо адсорбированного селена остается постоянной для адсорбции из смеси паров серы и селена различного состава и из паров селена в отсутствие серы.

При повторном проведении адсорбции на таких углях емкость их оказывается меньшей на величину, соответствующую количеству селена, оставшегося в адсорбенте после десорбции.

Селен хорошо адсорбируется активированными углями (до 1 г на 1 г адсорбента). При адсорбции смеси паров серы и селена наблюдается относительно большая адсорбция селена, чем серы. В результате соотношение между селеном и серой на адсорбенте превышает это соотношение в парах, находящихся в равновесии с адсорбентом.

При адсорбции селена на активированных углях бо́льшая часть селена удерживается углем за счет физической адсорбции и сравнительно легко уделяется при нагревании. Часть селена связана с углем практически необратимо в результате химического взаимодействия или образования твердого раствора селена в углероде.

Академия наук СССР
Институт металлургии
Москва

Поступила
30. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Mixter, Amer. Journ. of Science, 45, 373, 1893.
2. J. Wibout, G. La Bastide, Rec., trav. chim., Pays-Bas, 43, 731, 1924.
3. J. Wibout, Zeit. anorg. Chem., 211, 398, 1933.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ В ЖИДКОСТЯХ

А. И. Федосов

Вопрос о движении капель и пузырьков в жидкостях был впервые рассмотрен ыбчинским [1] и Адамаром [2]. Они нашли, что движение капель и пузырьков су- цественно отличается от движения твердых шариков. Это отличие вызвано различ- ыми граничными условиями на границе жидкость — жидкость, с одной стороны, жидкость — твердое тело,— с другой.

По вычислениям Адамара и Рыбчинского скорость падения капель может быть полтора раза больше скорости падения твердых шариков той же плотности. Однако ксперментальные работы, в частности работа А. Н. Фрумкина [3], не показали силь- ого различия в коэффициентах сопротивления движению капель и шариков. Обыч- о коэффициент сопротивления при движении капель в жидкой среде оказывается зна- ительно больше теоретически вычисленного и близок, а в ряде случаев и просто ра- ен коэффициенту сопротивления при движении твердых шариков того же радиуса.

Для того чтобы объяснить расхождение теории и эксперимента, Буссинеск [4] остулировал существование особой «поверхностной вязкости» в тонком слое на поверх- ости жидкости. Представления Буссинеска использовались в ряде работ. Например, ри рассмотрении катафореза газовых пузырьков [5] и для объяснения гасящего дей- твия поверхностно-активных веществ на капиллярные волны [6]. В [6] высказыва- ась мысль, что гасящее действие пленок поверхностно-активных веществ связано с еобратимыми потерями энергии в самой пленке. С теоретической точки зрения пред- тавляется мало вероятным, что потери энергии в пленке превосходят потери энергии объеме жидкости. Кроме того, о механизме таких потерь ничего положительного казать невозможно. Представляется естественной попытка обойтись без таких пред- оложений.

Еще Ламб [7] высказал гипотезу, по которой гасящее действие пленок поверх- остно-активных веществ вызвано изменением характера движения самой жидкости, то является следствием изменения граничных условий на поверхности жидкости. При этом в объеме жидкости происходят большие потери энергии. Сам Ламб не дал ко- ичественных расчетов, убедительным образом подтверждающих его гипотезу. Точ- ые количественные расчеты были даны В. Г. Левичем [8].

Наличие пленки из нерастворимых поверхностно-активных веществ приводит частному затормаживанию тангенциального движения на свободной поверхности жидкости, что, в свою очередь, вызывает более интенсивное вихреобразование в массе жидкости и приводит к большим потерям механической энергии. Диффузионные про- цессы в случае растворимых поверхностно-активных веществ уменьшают эффект га- шения тангененциального движения. В [8] был кратко затронут вопрос о влиянии по- верхностно-активных веществ на движение газового пузырька в жидкой среде.

Вопросу о влиянии поверхностно-активных веществ на движение капель в жид- костях была посвящена работа А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [9]. В работе рассмат- ривается случай движения капель при малых, по сравнению с единицей, числах Рейнольдса, что позволяет воспользоваться уравнениями движения вязкой жидкости в стоксовском приближении. В случае, когда скорость подачи поверхностно-активного вещества определяется скоростью диффузии, для скорости падения капли в жидкой среде А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич получили величину

$$u = \frac{2}{3}\,\frac{(\rho' - \rho)\,ga^2}{\mu}\cdot\frac{\mu + \mu' + \dfrac{2\Gamma_0\delta}{aD}\left|\dfrac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}{2\mu + 3\mu' + \dfrac{2\Gamma_0\delta}{aD}\left|\dfrac{\partial\sigma}{\partial c}\right|}.$$

Бонд и Дороти Ньютон [10] предположили, что, поскольку при движении капли элемент поверхности, передвигаясь от одного полюса к другому, сначала растяги- вается, а потом сжимается, на поверхности капли даже в жидкостях, свободных от всяких загрязнений, должны действовать тангенциальные силы, приводящие к тор- можению движения капли. Экспериментально Бонд и Ньютон нашли критерий, харак- теризующий степень торможения. Они нашли, что если радиус капли значительно меньше некоторого критического радиуса, то капля движется, как твердый шарик (тангенциальное движение отсутствует), если же размеры капли значительно пре-

восходят критические, то капля движется согласно формуле Адамара-Рыбчинского. Для критического радиуса Бонд и Ньютон нашли значение $a_0 = \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho' - \rho) g}}$. Выводы указанных авторов вряд ли можно признать правильными.

В [9] также дано значение критического радиуса капли, выше которого поверхностное натяжение уже не может компенсировать вязких сил, и капля движется как жидкая. Для критического радиуса А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич дают значение

$$a_0 = \sqrt{\frac{\Delta\sigma_{\text{макс}}}{(\rho' - \rho) g}},$$

где $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ — максимальное понижение поверхностного натяжения данным поверхностно-активным веществом. По этой теории в чистой жидкости никакого дополнительного торможения не наблюдается, торможение происходит только в присутствии поверхностно-активных веществ.

При построении теории торможения движения капли поверхностно-активным веществом А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич вместо точного выражения для плотности потока вещества на каплю $\bar{j} = -D \operatorname{grad} c$ брали средний ток $j_n = D \frac{\Delta c}{\delta}$. Было бы хорошо учесть, хотя бы не в полной мере, зависимость потока вещества от полярного угла. Для этого необходимо прежде всего решить вопрос о диффузии растворенного вещества к движущейся капле.

ДИФФУЗИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА К ДВИЖУЩЕЙСЯ КАПЛЕ

Будем решать поставленную задачу в полярной системе координат с началом в центре капли. Полярную ось направим по движению капли, т. е. противоположно скорости жидкости на бесконечности. Все величины в этой системе координат в силу симметрии задачи не будут зависеть от азимутального угла φ, а составляющая скорости v_φ будет равна нулю. Поэтому уравнение конвективной диффузии будет иметь следующий вид:

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r} v_\theta \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial c}{\partial \theta}\right)\right]. \quad (1)$$

Граничное условие на поверхности капли вытекает из стационарности задачи: в каждой точке поверхности капли приток вещества должен уравновешиваться оттоком:

$$r = a, \quad j_n = D \frac{\partial c}{\partial r} = \operatorname{div}_s \Gamma v_{\text{tg}}. \quad (2)$$

Задача о диффузии растворенного вещества к движущейся капле с иным граничным условием на поверхности капли решена В. Г. Левичем [11].

Граничное условие на бесконечности очевидно

$$r \to \infty \qquad c \to c_0. \quad (3)$$

Оценим порядок величин, входящих в правую часть уравнения диффузии

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \sim \frac{\Delta c}{\delta^2}; \quad \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \sim \frac{\Delta c}{a\delta}; \quad \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial c}{\partial \theta}\right) \sim \frac{\Delta c}{a^2}.$$

Поскольку $a \gg \delta$, мы можем пренебречь вторым и третьим членами в правой части уравнения, малыми по сравнению с первым членом. В таком случае уравнение диффузии принимает вид

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r} v_\theta \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}. \quad (4)$$

Допустим, что изменение поверхностной концентрации вещества мало по сравнению с самой концентрацией, т. е. что

$$|\Gamma - \Gamma_0| \ll \Gamma. \quad (5)$$

При выполнении этого предположения мы можем считать, что форма капли остается сферической и воспользоваться в качестве тангенциальной составляющей скорости выражением

$$v_{\text{tg}} = \frac{1}{2} u \frac{\mu}{\mu + \mu'} \sin\theta,$$

где u — скорость жидкости вдали от капли, μ и μ' — коэффициенты вязкости окружающей жидкости и жидкости капли. В таком случае с точностью до членов второго порядка малости граничное условие (2) может быть записано в следующем виде

$$r = a, \qquad \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{2v_0\Gamma_0}{aD}\cos\theta; \qquad v_0 = \frac{1}{2}u\frac{\mu}{\mu+\mu'}. \tag{6}$$

Будем считать, что распределение скоростей в растворе и капле совпадает с распределением скоростей в отсутствие растворенного вещества.

Введем вместо r новую переменную — функцию тока:

$$\psi = -\frac{1}{2}au(r-a)\frac{\mu}{\mu+\mu'}\cdot\sin^2\theta. \tag{7}$$

Переменную θ заменим по формуле

$$t = \frac{1}{6}a^3uD\frac{\mu}{\mu+\mu'}(\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2) = \beta(\theta). \tag{8}$$

Функция $\beta(\theta)$ монотонна в интервале $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$, поэтому существует однозначная обратная ей функция:

$$\theta = \alpha(t). \tag{9}$$

Уравнение (1) в новых переменных принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}; \tag{10}$$

это — обычное уравнение теплопроводности.

Поскольку граничное условие (6) задает производную от c по ψ в виде функции от t, то решение уравнения теплопроводности должно представлять собой решение для источника плюс постоянная, величина которой будет найдена из граничного условия на бесконечности:

$$c(\psi, t) = A + \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^t \frac{\varphi(\tau)}{\sqrt{t-\tau}}e^{-\frac{\psi^2}{4(t-\tau)}}d\tau, \tag{11}$$

где $\varphi(\tau)$ — неизвестная функция, подлежащая определению. Из решения (11) находим [12]:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_{\psi=0} = \lim_{\psi=0}\left[-\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^t \frac{\varphi(\tau)}{\sqrt{(t-\tau)^3}}\psi e^{-\psi^2/4(t-\tau)}d\tau\right] = \varphi(t), \tag{12}$$

так как $\psi < 0$. Подставляя полученное выражение в граничное условие (6), найдем

$$\varphi(t) = -\frac{2\Gamma_0}{a^2D}\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta} = -\frac{2\Gamma_0}{a^2D}\frac{\cos\alpha(t)}{\sin^2\alpha(t)}.$$

Из граничного условия на бесконечности найдем $A = c_0$.

Введем новую переменную интегрирования

$$z = \alpha(\tau); \quad \tau = \frac{1}{6}a^3uD\frac{\mu}{\mu+\mu'}(\cos^3 z - 3\cos z + 2).$$

В новых переменных решение уравнения теплопроводности будет иметь вид

$$c(\psi, \theta) = c_0 - \Gamma_0\sqrt{\frac{6u}{\pi aD}\frac{\mu}{\mu+\mu'}}\times$$

$$\times\int_0^\theta \frac{\cos z\sin z\exp\left\{\frac{-3(\mu+\mu')\psi^2}{2a^3uD[(\cos^3\theta - 3\cos\theta) - (\cos^3 z - 3\cos z)]}\right\}}{\sqrt{(\cos^3\theta - 3\cos\theta) - (\cos^3 z - 3\cos z)}}dz. \tag{13}$$

Нас будет интересовать распределение концентрации на поверхности капли

$$c(\theta) = c_0 - \Gamma_0\sqrt{\frac{6u}{\pi aD}\frac{\mu}{\mu+\mu'}}\int_0^\theta \frac{\cos z\sin z\,dz}{\sqrt{(\cos^3\theta - 3\cos\theta) - (\cos^3 z - 3\cos z)}}. \tag{14}$$

Полученное решение в таком виде не может быть применено в дальнейшем. Разложим выражение для концентрации по сферическим функциям. Численное интегрирование показывает, что ряд, представляющий собой разложение интересующей нас функции, сходится довольно быстро. В дальнейшем мы ограничимся только первым членом разложения. Таким образом, мы считаем концентрацию растворенного вещества у поверхности капли приближенно равной

$$c = c_0 - 2{,}43\Gamma_0 \sqrt{\frac{u}{\pi a D} \cdot \frac{\mu}{\mu + \mu'}} \cos\theta. \tag{15}$$

ТОРМОЖЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Скорость движения капли определяется не только действием внешней массовой силы (сила тяжести), но и действием поверхностных сил. В данном случае величина поверхностной силы определяется концентрацией поверхностно-активного вещества у поверхности капли. Так как скорость движения капли невелика, то уравнение гидродинамики можно взять в стоксовском приближении. В выбранной в предыдущем параграфе системе координат граничные условия на бесконечности будут иметь вид

$$r \to \infty, \quad \begin{aligned} v_r &\to u\cos\theta, \\ v_\theta &\to -u\sin\theta. \end{aligned} \tag{16}$$

На поверхности капли должны оставаться непрерывными компоненты тензора напряжений и тангенциальная составляющая скорости, нормальная же составляющая скорости должна обращаться в нуль.

Для того чтобы найти зависимость поверхностного натяжения от угла, воспользуемся адсорбционным уравнением Гиббса и уравнением изотермы Лангмюра. Из этих двух уравнений найдем

$$\frac{\partial\sigma}{\partial c} = -\frac{RT\alpha}{1 + \frac{\alpha c}{\Gamma_\infty}}.$$

Это уравнение легко интегрируется:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln\left(1 + \frac{\alpha c}{\Gamma_\infty}\right), \tag{17}$$

где σ_0 — поверхностное натяжение в отсутствие поверхностно-активного вещества. В дальнейшем мы будем считать $\alpha c / \Gamma_\infty \ll 1$. Это ограничивает область применения теории малыми концентрациями. Так, например, для i-амилового спирта [13]

$$\alpha = 3{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ см}; \quad \Gamma_\infty = 6{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2.$$

В этом случае теория применима для концентраций

$$c \ll 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Встречающиеся в действительности концентрации поверхностно-активных веществ имеют примерно такой порядок. Для таких концентриций

$$\sigma = \sigma_0 - RT\alpha c. \tag{18}$$

Подставляя в это выражение значение концентрации из (15) и учитывая, что $\alpha c/\Gamma_\infty \ll 1$, получим

$$\sigma = \sigma_0 - RT\alpha c_0 + 2{,}43\alpha^2 c_0 \sqrt{\frac{u}{\pi a D} \frac{\mu}{\mu + \mu'}} \cos\theta. \tag{19}$$

В качестве решения гидродинамических уравнений возьмем первые сферические гармоники [7]. Из граничных условий найдем

$$\begin{aligned} u = {} & \frac{2}{3} \frac{(\rho' - \rho) g a^2}{\mu} \frac{\mu + \mu'}{2\mu + 3\mu'} + \\ & + \frac{0{,}54\, RT\alpha^2}{(2\mu + 3\mu')^2} \sqrt{\frac{a\mu}{\pi D(\mu + \mu')}}\, c_0 \left\{ \frac{2{,}43}{a} \sqrt{\frac{\mu}{\pi a D(\mu + \mu')}}\, RT\alpha^2 c_0 - \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{5{,}9 \mu R^2 T^2}{\pi a^3 D(\mu + \mu')} \alpha^4 c_0^2 + \frac{6(\mu + \mu')(2\mu + 3\mu')(\rho' - \rho) g}{\mu}} \right\}. \end{aligned} \tag{20}$$

Если концентрация поверхностно-активных веществ равна нулю, то (20) превращается в формулу Адамара-Рыбчинского.

Формула (20) справедлива только для малых концентраций поверхностно-активных веществ. Для больших концентраций выражение для поверхностного натяжения уже не будет иметь такую простую форму, как (18). При этом, если попрежнему пользоваться в качестве решений гидродинамических уравнений первыми сферическими гармониками, граничные условия уже не могут быть удовлетворены. Это говорит о том, что при больших концентрациях изменение поверхностного натяжения настолько велико, что форму капли уже нельзя считать сферической, а в решениях гидродинамических уравнений нельзя ограничиваться первыми сферическими гармониками.

В заключение сравним полученное выражение для скорости падения капли с аналогичным выражением, полученным А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [9]. Разложим выражение для скорости падения капли в ряд по степеням c. Получим

$$u = \frac{2}{3}\left(\frac{(\rho' - \rho)\, ga^2}{\mu}\right)\left(\frac{\mu + \mu'}{2\mu + 3\mu'}\right) - \frac{0{,}54 RT\alpha^2}{(2\mu + 3\mu')^2}\sqrt{\frac{6\,(2\mu + 3\mu')(\rho' - \rho)\, ga}{\pi D}}\, c_0.$$

Соответствующее выражение для скорости падения капли, полученное вышеуказанными авторами, выглядит следующим образом:

$$u_{\text{Ф. Л.}} = \frac{2}{3}\left(\frac{(\rho' - \rho)\, ga^2}{\mu}\right)\left(\frac{\mu + \mu'}{2\mu + 3\mu'}\right) - \frac{4RT\alpha^2}{9\,(2\mu + 3\mu')^2}\sqrt{\frac{3\mu\,(2\mu + 3\mu')(\rho' - \rho)\, ga}{2(\mu + \mu')D}}\, c_0.$$

Отношение членов, выражающих собой торможение, будет равно

$$\frac{B}{B_{\text{Ф. Л.}}} = 2{,}43\sqrt{\frac{\mu + \mu'}{\pi\mu}}. \qquad (21)$$

Величина отношения (21) зависит от соотношения между μ и μ', но во всяком случае она всегда больше единицы. Таким образом, по нашим расчетам учет зависимости потока поверхностно-активного вещества к поверхности капли от угла θ приводит к более сильному торможению. Например, для случая падения ртутных капель в водных растворах поверхностно-активных веществ отношение (21) будет равно 2,2.

В заключение приношу глубокую благодарность В. Г. Левичу за предложенную тему и неизменную помощь в работе.

Читинский государственный
педагогический институт

Поступила
16.V.1955

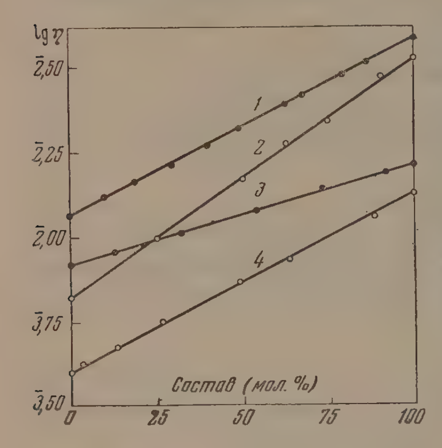
ЛИТЕРАТУРА

1. Rybczynski, Bull. Acad. d. Sciences de Cracovie, I, 40, 1911.
2. Hadamard, C. R., 152, 1735, 1911.
3. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, ДАН, 55, 135, 1947.
4. J. Boussinesq, C. R., 156, 983, 1055, 1124, 1913.
5. Klemm, Phys. Zs. 22, 790, 1938.
6. В. В. Шулейкин, Физика моря, Изд-во АН СССР, 1941, стр. 658.
7. Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, М.— Л., 1947.
8. В. Г. Левич, К теории поверхностных явлений, Изд-во «Советская наука», 1941.
9. А. Н. Фрумкин, и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1183, 1947.
10. W. N. Bond, a. D. A. Newton, Phil. Mag., 5, 794, 1928.
11. В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 22, 721, 1948.
12. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. 4, Гостехиздат, М.— Л., 1941, стр. 425.
13. П. А. Ребиндер, Поверхностные явления, адсорбция и свойства адсорбционных слоев в кн. В. Наумова, Химия коллоидов, Госхимтехиздат., Л., 1932, стр. 202.

ОБ АДДИТИВНОСТИ ЛОГАРИФМА ВЯЗКОСТИ У ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Д. А. Поспехов

В 1887 г. Аррениус [1] предложил для двойных жидких систем формулу $\eta = \eta_1^x \eta_2^{1-x}$ или $\lg \eta = x \lg \eta_1 + (1-x) \lg \eta_2$, где η_1 и η_2 — коэффициенты вязкости компонентов, x — объемная доля одного из компонентов. Как видно из формулы, в ней логарифм коэффициента вязкости смеси аддитивен. Аррениус нашел, что формула может удовлетворительно соответствовать вязким свойствам некоторых систем в узком интервале концентраций (до 0,1 объемной доли одного из компонентов). Впоследствии Кендалл [2] придал x значение молярной доли и нашел, что такая формула дает лучшее приближение к опытным данным, однако ни одна из рассмотренных им нескольких десятков систем не показала совпадения опытных и рассчитанных величин в полном интервале концентраций. Указанные результаты Кендалла отмечены в монографии Гатчека [3], но не отмечено, что несколько позднее Кендалл [4] установил и наличие хорошего совпадения опытных и рассчитанных величин (расхождение лишь 0,2% в среднем) для системы фенетол — дифениловый эфир в пределах значений x от 0 до 1. На приводимом рисунке изображена зависимость $\lg \eta$ — состав (мол. %) для этой системы. Прямолинейность указанной зависимости свидетельствует о соблюдении данной формулы (Кендалл ограничился расчетами и графика не привел).



Зависимость логарифма коэффициента вязкости $\lg \eta$ от состава (мол. % второго компонента) для систем: *1*— фенетол — дифениловый эфир при 25° [4]; *2*— этилацетат — диэтилсукцинат при 12° [6]; *3*—1,1,2,2-тетрахлорэтан — ацетофенон при 25° [5]; *4*— ацетон — четыреххлористый углерод при 0° [5]

Мы покажем, что отмеченная система не является единственной в данном отношении. На том же рисунке изображены зависимости $\lg \eta$ — состав (мол. %) для систем 1,1,2,2-тетрахлорэтан — ацетофенон и ацетон — четыреххлористый углерод, опытно изученных А. Н. Сахановым [5], и для системы этилацетат — диэтилсукцинат (опытные данные см. [6]). Как видно из рисунка, прямолинейный характер указанных зависимостей соблюдается для смесей, исследованных А. Н. Сахановым, примерно с той же точностью, как и для системы фенетол — дифениловый эфир. У системы этилацетат — диэтилсукцинат наблюдается некоторый разброс точек.

Отметим, что отношение вязкости второго компонента к вязкости первого у Кендалла равняется 3,308, а в системах, указанных нами, это отношение выражается такими величинами: 1,963—3,324—5,075 (цифры приведены в той последовательности, в которой перечислены выше системы). Данное сопоставление сделано в связи с имеющимися в литературе [3—5] указаниями на то, что величина отношения между вязкостями компонентов может оказать влияние на характер изотермы вязкости двойной системы. Поскольку изображенные на нашем рисунке изотермы имеют одинаковый характер, можно заключить, что те пределы, в которых находятся отношения между вязкостями компонентов рассмотренных систем, недостаточно велики для того, чтобы вызвать различие в характере изотерм.

Кендалл [4] выразил мнение, что аддитивность, о которой идет речь в настоящей статье, следует искать у систем, состоящих из веществ близкого химического строения. Полученные нами результаты говорят о том, что это необязательно.

Изотермы аддитивности, изображенные на рисунке, в координатах η — состав имеют вид кривых, выпуклых к оси состава без минимума. Соответствующие графики имеются в отмеченных работах [4—6], а поэтому приводить их здесь нет надобности.

еобходимо отметить, что указанное взаимоотношение между кривой свойства и кри-й его логарифма представляет собою один из типичных случаев взаимоотношений, оторые были выведены теоретически В. Я. Аносовым [7].

Одесский сельскохозяйственный
институт

Поступила
4. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 285, 1887.
J. Kendall, K. P. Monroe, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1787, 1917.
Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, ГТТИ, М.— Л., 1932, стр. 128.
J. Kendall, A. H. Wright, Journ., Amer. Chem. Soc., 42, 1776, 1920.
А. Н. Саханов, Н. А. Ряховский, ЖРХО, 47, 118, 1915.
Техническая энциклопедия, Справочник физ., химич. и технологич. величин, М., 1933, стр. 10, 123; R. Kremann, F. Gugl, R. Meingast, Monatsh. Chem., 35, 1365, 1914.
В. Я. Аносов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 21, 55, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ОРТО- И МЕТАКСИЛОЛАХ

Н. И. Кошкин, В. Н. Заливчий и А. Д. Зипир

Исследование структуры жидкостей ультраакустическими методами получает в последнее время все большее распространение. Экспериментально этими методами было установлено [1], что в одноатомных нормальных спиртах поглощение ультразвука меньше, чем в соответствующих изоспиртах; сравнивая результаты измерений поглощения ультразвука в нормальных углеводородах и в соответствующих им изомерах [2, 3], можно сделать заключение, аналогичное предыдущему.

В свете таких соображений представляло интерес исследование поглощения ультразвука в изомерах иного типа, какими являются орто- и метаксилолы, когда характер связей между отдельными группами атомов остается почти одинаковым.

С этой целью было проведено исследование поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах от 17° С до температур, близких к критическим.

Измерения проводились по линии насыщения импульсным методом на частотах 7,6 и 15,1 мгц.

При измерениях использовалась импульсная установка, ранее описанная в литературе [4]; в качестве рабочего сосуда служил автоклав, сконструированный В. Ф. Ноздревым [5], в этом автоклаве были произведены незначительные изменения, связанные с применением новой методики импульсных измерений поглощения (методика двух неподвижных отражателей).

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Ортоксилол

t, °С	$\frac{\alpha}{\nu^2}\cdot 10^{17}$, см$^{-1}$ сек^2.	v, м сек$^{-1}$	p, $\frac{кг}{см^2}$
19,5	97,0	—	—
39,5	91,0	—	—
64	99,0	1307	—
90	111,0	1213	—
105	123	1179	1,3
132	142	1060	1,7
153,5	158,0	941	2,1
170	169,0	901	2,5
197	196,0	814	3,8
236	258,0	693	6,2
255	349,0	626	8,0
276	428	545	11,7
288	468,0	506	13,7
292,5	492	488	14,5
311,5	679	436	19,0
324	823	387	21,3

Таблица 2

Метаксилол

t, °С	$\frac{\alpha}{\nu^2}\cdot 10^{17}$, см$^{-1}$ сек^2	p, $\frac{кг}{см^2}$
17	79	—
30,5	84	—
40	91	—
61,5	98	—
70,8	110	—
90	121	—
111	141	—
138	152	—
161,5	165,5	2,3
183	176	2,7
203	210	3,1
220	259	4,2
240	329	5,8
261	399	8,0
275	517	9,7

В табл. 1, кроме величин α/ν^2, приведены значения скорости, измеренные нами импульсным методом. Средняя ошибка проведенных измерений поглощения ультразвука не превышает 4%.

Из экспериментальных результатов следует, что α/ν^2 во всем исследованном интервале температур возрастает; вдали от критических температур рост поглощения незначителен и почти линеен $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t\nu^2}\cdot 10^{17}\right.$ имеет значение 0,2—0,7 см$^{-1}$ сек.^{2} град.$\left.\right)$, но начиная с 200° С, поглощение быстро возрастает, а вблизи критической температуры оно еще больше усиливается.

Из сопоставления численных значений коэффициентов поглощения для мета- и ортоксилолов видно, что во всем температурном интервале поглощение ультразвука в метаксилоле больше.

Таким образом даже незначительные изменения в структуре жидкостей вполне отчетливо оказывают влияние на величину поглощения ультразвуковых волн.

Московский областной
педагогический институт

Поступила
22. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Ноздрев, В. И. Стремаусов, ДАН, 96, 4, 1954.
2. П. А. Бажулин, Докторская диссертация, ФИАН, 1948.
3. Т. М. Леднева, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.
4. Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества, Изд-во МОПИ, М., 1955.
5. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов, ГТТИ, 1952.

О ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Ю. М. Голутвин

Вопрос о теплотах образования бинарных соединений с переменной валентностью составляющих их элементов в теоретическом отношении являются весьма мало изученным.

Установление количественных зависимостей, связывающих теплоту образования и валентность (или вообще состав) в бинарных неорганических системах, представляет поэтому существенный интерес. Известные в настоящее время закономерности в теплотах образования бинарных соединений различного состава, как, например, метод «изоатом» С. А. Щукарева [1] или параллелизм в температурах плавления и теплотах

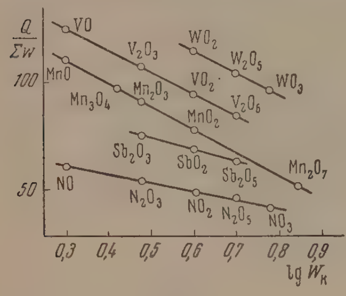


Рис. 1

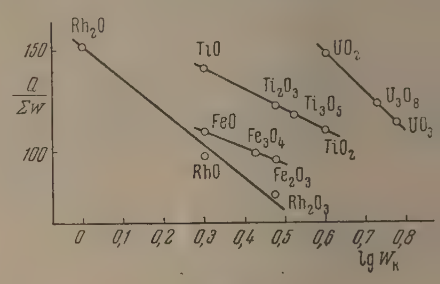


Рис. 2

образования на грамм-атом [2], несмотря на их универсальность, носят полуколичественный характер и не позволяют производить линейную интерполяцию и экстраполяцию экспериментальных данных.

Установление линейной зависимости между теплотами образования соединений в бинарных неорганических системах значительно бы расширило круг количественных сопоставлений, позволяющих, с одной стороны, контролировать правильность уже имеющихся опытных данных, а с другой — вычислять еще неизмеренные теплоты образования.

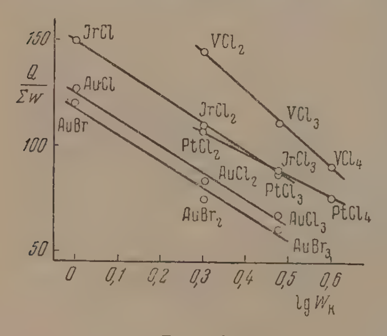


Рис. 3

Настоящая работа содержит попытку нахождения подобной линейной зависимости.

Сопоставление стандартных теплот образования, отнесенных к грамм-эквиваленту по данным термохимических справочников [2,3], с валентностью катиона в ряде соединений, образованных двумя элементами, показывает, что в одних случаях теплоты образования на грамм-эквивалент падают с увеличением валентности катиона; в других, наоборот, возрастают (причем при графическом сопоставлении получаемые линии имеют неправильный, «ломаный» вид). Если же за исходное состояние элементов принять состояние одноатомного газа и произвести соответствующий перерасчет с использованием теплот сублимации и диссоциации компонентов к реакциям вида nA(газ)+mB(газ)= AnBm(крист.), то наблюдаемая картина сильно упрощается: теплоты образования грамм-эквивалента вещества в кристаллическом состоянии из одноатомных газов всегда падают с ростом валентности катиона, причем при графическом изображении получаются кривые сходного вида. Последнее обстоятельство позволило найти

Соединения	$-\Delta H^0_{298}$	$\Delta H^{газ}_{к}$	$\Delta H^{газ}_{ан}$	Q	$\frac{Q}{\Sigma w}$	$w_к$
WO_2	130,5	210	59,1	458,7	114,7	4
W_2O_5	324	210	59,1	1040,0	104,0	5
WO_3	195,7	210	59,1	583,0	97,2	6
VO	106,0	85	59,1	250,1	125,0	2
V_2O_3	300,0	85	59,1	647,3	107,9	3
VO_2	176,0	85	59,1	379,2	94,8	4
V_2O_5	282,6	85	59,1	848,1	84,8	5
MnO	93,1	69,7	59,1	221,9	110,8	2
Mn_3O_4	336,5	69,7	59,1	782,0	97,8	8/3
Mn_2O_3	232,7	69,7	59,1	549,4	91,6	3
MnO_2	125,4	69,7	59,1	313,3	78,3	4
Mn_2O_7[4]	177,4	69,7	59,1	730,5	52,2	7
Sb_2O_3	166,0	54,18	59,1	451,7	75,3	3
SbO_2	106,0	54,18	59,1	278,4	69,6	4
Sb_2O_5	230,0	54,18	59,1	633,9	63,4	5
NO(газ)	— 21,6	85,1	59,1	122,6	61,3	2
N_2O_3(газ)	— 20,0	85,1	59,1	327,0	54,4	3
NO_2(газ)	— 7,96	85,1	59,1	195,3	48,8	4
N_2O_5(газ)	— 0,6	85,1	59,1	465,1	46,5	5
NO_3(газ)	— 13	85,1	59,1	249,4	41,6	6
TiO [5]	123,9	100	59,1	283,0	141,5	2
Ti_2O_3 [5]	362,9	100	59,1	740,2	123,4	3
Ti_3O_5 [5]	586,9	100	59,1	1182,4	118,2	10/3
TiO_2 [5]	225,5	100	59,1	443,7	110,9	4
UO_2	256,6	220	59,1	594,8	148,7	4
U_3O_8	845,2	220	59,1	1978,0	123,5	16/3
UO_3	291,6	220	59,1	688,9	114,8	6
FeO	64,5	96,7	59,1	220,3	110,1	2
Fe_3O_4	266,5	96,7	59,1	793,0	99,1	8/3
Fe_2O_3	195,2	96,7	59,1	565,9	96,3	3
Rh_2O	22,7	115	59,1	311,8	155,9	1
RhO	21,72	115	59,1	195,8	97,9	2
Rh_2O_3	68,3	115	59,1	475,6	79,3	3
VCl_2	147	85	28,90	289,8	144,9	2
VCl_3	163	85	28,90	334,7	111,6	3
VCl_4	165	85	28,90	365,6	91,4	4
$IrCl$	20,5	120	28,90	149,4	149,4	1
$IrCl_2$	40,6	120	28,90	218,4	109,2	2
$IrCl_3$	60,5	120	28,90	267,2	89,1	3
$PtCl_2$	29,4	127	28,90	214,2	107,1	2
$PtCl_3$	50	127	28,90	263,7	87,9	3
$PtCl_4$	62,6	127	28,90	305,2	76,3	4
$AuCl$	8,3	90,5	28,90	127,7	127,7	1
$AuCl_2$	18,1	90,5	28,90	166,4	83,2	2
$AuCl_3$	28,3	90,5	28,90	205,5	68,5	3
$AuBr$	3,4	90,5	26,88	120,8	120,8	1
$AuBr_2$	5,6	90,5	26,88	149,9	75,0	2
$AuBr_3$	14,5	90,5	26,88	185,6	61,9	3

Обозначения, принятые в таблице:

ΔH^0_{298} — стандартная теплота образования соединения при 25°С в ккал/моль;

$\Delta H^{газ}_{к}$ — теплота образования грамм-атома газообразного металла в ккал/г-атом;

$\Delta H^{газ}_{ан}$ — теплота образования грамм-атома газообразного металлоида в ккал/г-атом;

Q — теплота образования кристаллического соединения из одноатомных газообразных элементов в ккал/моль ($Q_{AnBm} = -\Delta H^0_{298} + n\Delta H^{газ}_{к} + m\Delta H^{газ}_{ан}$);

$Q/\Sigma w$ — теплота образования Q, отнесенная к грамм-эквиваленту.

$w_к$ — валентность катиона.

простую зависимость, связывающую теплоты образования из одноатомных газов с валентностью катиона: при нанесении на график теплот образования кристаллических соединений на грамм-эквивалент ($Q/\Sigma w$) из элементов в состоянии одноатомных газов против логарифма валентности катиона ($\lg w_{\text{к}}$) получаются прямые линии. Рис. 1, 2, 3 и таблица иллюстрируют сказанное в применении к системам, в которых известно не менее трех соединений между данными элементами. На рис. 1 приведены также теплоты образования газообразных окислов азота, подчиняющиеся той же зависимости.

В рассмотренных рядах окислов и хлоридов, несмотря на, очевидно, широкое варьирование типа химической связи, соединения являются стехиометрическими, и катионам можно приписать определенную валентность (валентности анионов остаются постоянными). При переходе к соединениям типа карбидов, силицидов, нитридов, фосфидов, интерметаллидов и т. д., в которых валентности элементов не являются определенными, найденная зависимость теплот образования от валентности катиона, естественно, становится неприменимой.

Академия наук СССР
Институт металлургии
им. А. А. Байкова

Поступила
22. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Щукарев, Уч. зап. ЛГУ, № 79, 197, 1945.
2. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М., 1954.
3. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949.
4. РЖХим, 21487, 1954.
5. G. L. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1587, 1951.

НАПРЯЖЕННОСТЬ ЦИКЛОВ В ЛАКТАМАХ ПО ДАННЫМ ТЕПЛОТ СГОРАНИЯ

О. Н. Качинская

Понятие «напряженность циклов» является условной величиной, однако, расчет ее представляет известный интерес, так как позволяет произвести оценку величин теплот полимеризации как лактамов, так и других гетероциклических соединений.

В работе [1] приведены величины напряженностей циклов в жидких лактамах, рассчитанные С. М. Скуратовым и А. А. Стрепихеевым по разности между опытно найденными теплотами сгорания и вычисленными по инкрементам CONH и CH_2 групп. Инкременты этих групп были определены на основании величин теплот сгорания соединений с открытой цепью. В настоящем сообщении приводятся результаты расчета напряженности циклов в лактамах, произведенного нами иным способом. Расчет проводился по инкременту теплоты сгорания CH_2 группы, взятому из величины теплоты сгорания циклогексана. Последний принимается за ненапряженный цикл, так как из ряда работ известно, что инкременты теплот сгорания на группу CH_2 в циклогексане и алканах (с числом углеродных атомов в цепи $n \geqslant 5$) для газообразного состояния имеют почти совпадающие значения [2—5]. В связи с этим, при расчете напряженности циклов в газообразном состоянии, оба способа расчета практически приводят к одному и тому же результату.

Однако не всегда оказывается возможным рассчитать напряженность для газообразного состояния, как, например, в случае лактамов, из-за отсутствия соответствующих данных по теплотам плавления, испарения и теплоемкостям веществ. Это обстоятельство привело к необходимости рассчитать напряженность для соединений в жидком состоянии.

Как показывают данные табл. 1, расчеты напряженности циклов в жидких циклопарафинах по инкременту CH_2 группы, взятому из алканов и циклогексана, приводят к различным результатам.

Инкременты теплот сгорания CH_2 группы для алканов в газообразном и жидком состоянии по данным Россини с сотрудниками [5] соответственно равны: $-\Delta H_{CH_2}$ алк. (г) = 157,443 ккал/моль и $-\Delta H_{CH_2}$ алк. (ж) = 156,263 ккал/моль. Значения теплот сгорания цикланов и инкрементов теплот сгорания CH_2 групп для циклогексана в газообразном и жидком состоянии (157,417 ккал/моль и 156,083 ккал/моль), соответственно используемые нами в расчете, взяты из работы Спитцера и Хаффмана [2].

Таблица 1

Напряженность цикланов в газообразном и жидком состояниях, рассчитанная двумя способами, в ккал/моль

n*	Расчет из $-\Delta H_{CH_2}$ алканов		Расчет из $-\Delta H_{CH_2}$ циклогексана	
	$-\Delta H$ напряж. (г)	$-\Delta H$ напряж. (ж)	$-\Delta H$ напряж. (г)	$-\Delta H$ напряж. (ж)
5	6,4	5,3	6,5	6,2
6	—0,2	—1,1	0,0	0,0
7	5,9	5,3	6,1	6,5
8	9,3	8,3	9,5	9,7

n — число углеродных атомов в цикле.

Как видно из таблицы, значения напряженностей циклов для жидкого и газообразного состояния, рассчитанные из $-\Delta H_{CH_2}$ алканов, различаются на величину, превышающую ошибки опыта ($\pm$ 0,4 — 0,2 ккал/моль), а напряженность циклогексана составляет отрицательную величину. Расчет же напряженности по второму

способу (из $-\Delta H_{CH_2}$ циклогексана) приводит к совпадающим результатам и, таким образом, позволяет рассчитывать напряженность циклов не только для газообразного, но и для жидкого состояния. Аналогичным образом мы рассчитали напряженность циклов в жидких лактамах, т. е. при расчете по формуле $-\Delta H$ напряж. $= -\Delta H$ сгор. $- [(n-2)(-\Delta H_{CH_2}) + (-\Delta H_{CONH}]$ (где n — число членов в цикле) использовался инкремент теплоты сгорания $-\Delta H_{CH_2}$, взятый из циклогексана для жидкого состояния.

Значение $-\Delta H_{CONH}$ (ж), как и в вышеупомянутой работе, найдено по разности теплот сгорания н-бутил-н-валерамида и н-октана, т. е. из соединений с открытой цепью, так как соответствующий «ненапряженный» цикл не известен.

Это делает расчет напряженности в лактамах по $-\Delta H_{CH_2}$ циклогексана менее строгим, чем в цикланах, однако вводимая ошибка будет тем меньше, чем больше членов в цикле и значительно меньше, чем при использовании $-\Delta H_{CH_2}$ алканов, что очевидно из расчета напряженности цикланов.

В табл. 2 приводятся данные по теплотам сгорания лактамов при 20° С (твердое состояние) и 75° С (жидкое состояние) и средняя сходимость в опытах, а также величины напряженностей циклов, рассчитанные двумя способами. При расчете приняты следующие значения инкрементов: $-\Delta H^{75°}_{CH_2}$ алк. $= 155{,}85$ ккал/моль; $-\Delta H^{75°}_{CH_2}$ циклог. (ж) $= 155{,}57$ ккал/моль; $-\Delta H^{75°}_{CONH} = 79{,}4$ ккал/моль.

Таблица 2

Теплоты сгорания лактамов при 20 и 75°C и напряженность циклов в них при 75°C в ккал/моль*

Вещество	n***	$-\Delta H^{20°}$ сгор	$\Delta H^{75°}$ сгор.	$-\Delta H$ напряж. (75°C)	
				из $-\Delta H_{CH_2}$ алк.	из $-\Delta H_{CH_2}$ циклог.
γ-Бутиролактам	5	547,1±0,1	548,3	1,1	2,2
δ-Валеролактам	6	704,6±0,2	705,1	2,2	3,4
ε-Капролактам	7	861,6±0,1	862,7	3,8	5,4
ζ-Энантолактам	8	1019,4±0,2	(1020,0)**	(5,3)**	(7,2)**

* Характеристика веществ дается в вышеуказанной статье [1].
** Значения в скобках получены с использованием интерполяционных данных.
*** n — число членов в цикле.

Сравнение данных таблицы показывает, что значения напряженностей циклов в лактамах, рассчитанные для жидкого состояния двумя способами, различаются между собой на величину порядка $(n-2)\cdot 0{,}3$ ккал/моль, что значительно превышает ошибки опытов.

Учитывая сказанное выше, можно ожидать, что для лактамов, как, впрочем, и для других циклов, содержащих один или два гетероатома, совпадение величин $-\Delta H$ напряж. (ж) с $-\Delta H$ напряж. (г), рассчитанных из $-\Delta H_{CH_2}$ циклогексана, не будет таким хорошим, как в случае цикланов, однако оно должно быть значительно лучше, чем при расчете по $-\Delta H_{CH_2}$ алканов.

По моему мнению, указание авторов статьи [1] на хорошее совпадение данных расчета напряженности циклов по $-\Delta H_{CH_2}$ алканов с данными прямого определения теплоты полимеризации не является обоснованным, так как сравниваемые значения относятся к различным температурам (75 и 230° С).

В работе предложен и обоснован способ расчета напряженности циклов в лактамах.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, О. Н. Качинская, Р. С. Муромова, Е. П. Брыкина, С. М. Штехер, ДАН, **102**, 105, 1955.
2. R. Spitzer, H. M. Huffman, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 211, 1947.
3. W. H. Johnston, E. I. Prosen, F. D. Rossini, Journ. Research. Nat. Bur. Stand., 38, 419, 1947.
4. S. J. Kaarsemaker a. I. Coops, Res. trav. chim. 71, 261, 1952.
5. В. В. Коробов и А. В. Фрост. Дополнения к первому и второму выпускам справочника «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов» под ред. М. Д. Тиличеева, Вып. 3, Гостоптехиздат, М.—Л., стр. 445

БИБЛИОГРАФИЯ

Краткий справочник физико-химических величин. Составители: Н. М. Барон, Э. И. Квят, Е. А. Подгорная, А. М. Пономарева, А. А. Равдель, З. Н. Тимофеева. Под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Ленинград, Госхимиздат, 1955 г. цена 3 р. 30 к., тираж 25 000.

В 1955 г. Госхимиздат выпустил «Краткий справочник физико-химических величин», составленный Н. М. Бароном, Э. И. Квятом и др. под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Предназначенный в качестве пособия для студентов вузов и техникумов, а также дипломантов, аспирантов, работников лабораторий и преподавателей. Справочник является сборником наиболее важных физико-химических констант, необходимых при изучении физической химии, в лабораторной практике и при физико-химических расчетах. Фактический материал представлен здесь 60 таблицами с цифровыми данными, две из которых (24, 55) даны со схемами и диаграммами. В конце книги даются вспомогательные логарифмические таблицы, полезные при различных расчетах и вычислениях.

В рецензируемом Справочнике приведены: периодическая система элементов Д. И. Менделеева; важнейшие константы общего характера (масса и заряд электрона, массы протона, нейтрона и альфа-частицы, газовая постоянная, постоянные Авогадро, Планка, Больцмана и пр.); термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах; теплоты сгорания органических соединений в стандартных условиях; интегральные теплоты растворения веществ; энергии разрыва связей; термодинамические функции Дебая для кристаллических веществ; константы равновесия важнейших реакций; диффузионные потенциалы и т. д.

В книге много полезного фактического материала по различным вопросам физической химии, причем часть данных заимствована из новейших источников. Однако Справочник имеет ряд недостатков и пробелов.

В таблице Д. И. Менделеева, помещенной на стр. 4—5, дается всего 98 элементов,— это может создать превратное представление о том, что элементы 99 и 100 (афиний и центурий) не существуют, тогда как достоверно известно об их искусственном получении и определении их массовых чисел *.

На стр. 11 безводному сульфату кальция, известному в минералогии и химии под названием «ангидрита», присваивается малораспространенное наименование «пирангидрит».

Неудачна и транскрипция рациональных формул муравьиного альдегида, напечатанных на стр. 15 и 20, формулы муравьиной кислоты (там же стр. 15) и цианистого водорода на стр. 36. Такое обозначение не принято в органической химии, так как не только не вскрывает, но путает химическую сущность структуры соединений, а этого нужно избегать, особенно в учебном пособии.

На стр. 26 в табл. 11, по непонятной читателю причине, почему-то только для бериллия составители не дают плотности и температуры плавления, давно известных в науке и имеющихся во всех литературных источниках, в то время как характеристическая температура по Дебаю приводится и для этого металла, так же как для большинства включенных в таблицу веществ.

В табл. 25 (стр. 49—50) встречаются некоторые неувязки. Приведенные в таблице вязкость и поверхностное натяжение (величины, характерные для жидкостей) бензола при температуре 0° С, так же как и поверхностное натяжение ацетофенона при +10°, лишены физического смысла, так как при указанных температурах эти вещества являются твердыми веществами, а не жидкостями. Поэтому цифровые данные для упомянутых случаев при неоговоренном атмосферном давлении (а в Справочнике оно не оговаривается и, следовательно, равняется 760 мм рт. ст.) могут ввести в заблуждение пользующегося Справочником.

Аналогичную погрешность составители допускают в табл. 43 и 45 (стр. 63 и 65), когда, приведя показатели преломления и диэлектрическую проницаемость для жидкостей, безоговорочно включают в таблицы и ацетофенон, указывая для него цифры: в первом случае при + 15° С, во втором — при + 10° С (температура плавления ацетофенона + 20,5° С; см. «Справочник по химии» П. П. Коржева, 1954, стр. 39), т. е. при тех температурах, при которых он является твердым телом.

---

* Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1954.

Кроме того, вследствие целой серии вероятных опечаток столбец цифр на стр. 50 (в столбце «бензол») полностью повторяет соответствующие цифры, приведенные в том же столбце на предыдущей странице. При этом получается полное совпадение численных значений вязкости бензола с его поверхностным натяжением при тех же температурах (от 0° до 60°С с десятиградусным интервалом).

Таким образом, читателю остается только недоумевать: какие же цифры считать достоверными?

Таковы, в основном, недостатки, обнаруженные в Справочнике. Однако при этих погрешностях, не имеющих принципиального значения, книге в целом можно дать положительную оценку, учитывая полезность всего и новизну части приводимого фактического материала и отсутствие вообще справочников по физической химии.

Приведенные сведения помогут учащимся при изучении физической химии в учебных заведениях и при физико-химических расчетах.

Рецензируемый Справочник при переиздании желательно дополнить элементарными справочными данными по коррозии металлов, по радиоактивности, сведениями о тяжелой воде (как известно имеющей большое значение для проблем атомной энергии). При этом шире использовать графический материал (кривые, фотографии, рисунки и т. п.).

Необходимо дополнить также табл. 57 константами щелочного омыления жиров (тристеарина, триолеина и пр.), пластификаторов (дибутилфталата, трикрезилфосфата) и других важных в производстве продуктов.

В табл. 25 полезно вставить практически важные данные для глицерина и металлической ртути.

Все это, увеличив Справочник на каких-нибудь 10—20 стр., сделает его одновременно более полным и законченным.

И. Г. Филатов.

СОДЕРЖАНИЕ

О. А. Есин. Электрохимия расплавленных окислов (обзор) 3

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков. Алкилирование бензола олефинами. III. Алкилирование бензола бутиленом 20
Е. А. Столяров и О. М. Тодес. Влияние состава и условий приготовления сплавов никеля с алюминием на свойства получаемого из них скелетного катализатора 23
К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев. Определение констант нестойкости комплексов путем колориметрического измерения pH раствора 28
Б. И. Степанов. К теории цветности органических соединений. II 34
Д. А. Петров. О реальном распределении примесей в кристаллах, получаемых методом вытягивания из расплава, и о возможностях развития этого метода 50
С. Ш. Бык и Л. И. Щербак. Равновесие жидкость — пар системы фенол—метилэтилкетон. 56
К. А. Лаптева, Т. И. Борисова и М. Г. Слинько. Адсорбция водорода на платино-золотых сплавах 61
С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина. Изучение комплексообразовательной хроматографии с применением меченых атомов. I. Теоретические основы и изотерма ионного обмена Co^{2+} и Fe^{2+}. 69
В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский. Исследование равновесия жидкости и пара в системе аргон — азот. II 76
Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. I. Инфракрасные спектры и строение оксипроизводных N-гетероциклического ряда 79
А. В. Киселев и И. В. Шикалова. Адсорбция жирных спиртов и фенолов из водных растворов на сажах 94
И. А. Шека. Диэлектрические свойства комплексов галогенидов иода с некоторыми органическими соединениями 109
В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и А. В. Карякин. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения 117
В. А. Маринин. Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в глицерине 129
В. Н. Толмачев и Л. Н. Серпухова. Спектрофотометрическое исследование равновесий в водных растворах, содержащих ванадат аммония и перекись водорода 134
С. С. Бацанов и В. И. Пахомов. Новые методы количественного изучения водородной связи. I. Молярные объемы 142
П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов и Н. Г. Рамбиди. Электронографическое исследование строения молекул. III. Галогениды кадмия 155
К. И. Покровская, И. И. Левкоев и С. В. Натансон. О комплексных соединениях полиметиновых красителей с ионами серебра. I. Об образовании серебряных комплексов карбо- и поликарбоцианинами . . . 161
А. П. Пурмаль. Энергии активации радикальных реакций 172
В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. V. 177
П. В. Гречный. О структурообразовании при эвтектической кристаллизации двойных сплавов 184
А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В. А. Парибок. О зависимости между строением и способностью к полимеризации замещенных стиролов 190
К. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин, В. П. Лебедев. Термическая активация и дезактивация платиновой черни при разложении перекиси водорода. 196

Методы и техника физико-химического исследования

А. И. Махлис, В. М. Макушенко и В. П. Губанов. О применении промышленных образцов автоматических самопишущих электронных потенциометров в качестве прецизионных приборов в физико-химических исследованиях 202
А. В. Александров, В. И. Синицын и К. В. Чмутов. Простое устройство для регулировки температуры криостата 204

Дискуссия

А. В. Сторонкин. Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа 206

Письма в редакцию

В. Ю. Урбах. О характере фазового превращения у галогенидов аммония 217
Д. М. Чижиков, О. В. Альтшулер и Г. Н. Звиададзе. Об адсорбции селена на активированных углях 220
А. И. Федосов. Влияние поверхностно-активных веществ на движение капель в жидкостях 223
Д. А. Поспехов. Об аддитивности логарифма вязкости у двойных жидких систем 228
Н. И. Кошкин, В. Н. Заливчий и А. Д. Зипир. Исследование поглощения ультразвука в орто- и метаксилолах 230
Ю. М. Голутвин. О теплотах образования в бинарных неорганических системах 232
О. Н. Качинская. Напряженность циклов в лактамах по данным теплот сгорания 235

Библиография

И. Г. Филатов. Рецензия на «Краткий справочник физико-химических величин» 237

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

О. М. Полторака

«ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА К ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ»

Журнал физической химии, 29, вып. 12, 1955 г.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
2251	3-я снизу	$K_B = -RT \ln \Delta Z_2^0$	$\Delta Z_2^0 = -RT \ln K_B$

Т-01470 Подписано к печати 11/II. 1956 г. Печ. л. 20,55+2 вклейки Уч.-изд. л. 22,0
Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $7^1/_2$ Зак. 2030 Тираж 4200 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.